This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HC6 P

Digitized by Google

Sci 1285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Nr. 14. 1900. Bd. II.
S. 753–800.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haepcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. O. Schweissinger, Über ein einfaches Trockenglas zur Aufbewahrung von Arzeimitteln 753. — F. W. Streatfeild u. F. Southerden, Laboratoriums apparate 753. — Enrico Felli, Apparat zur Bestimmung des Oxydationsvermögens der Chlorate 753. — Warmbrunn, Quilitz & Co., Universalstativ aus Magnalium für den Laboratoriumsgebrauch 754. — Demichel, Zur Bestimmung der Dichte mit der Mohr'schen Wage 754. — Kreitling, Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten 754. — G. Lunge, Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten 755.

Allgemeine und physikalische Chemie. H. T. Barnes, Über das Westonelement als Umwandlungselement und als Vergleichsmaß der elektromotorischen Kraft, mit einer Bestimmung des Verhältnisses zwischen demselben und dem Clarkelement 755. — Louis Kahlenberg, Über die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nichtwässerigen Lösungen 755. — E. Bouty, Dielektrische Kohäsion und Entladestärke 755. — Ottokar Urbasch, Zur Theorie der Rotation von Elektrolyten durch magnetische Felder 756. — K. Elbs, Über die Verfolgung elektrolytischer Reduktionsprozesse durch Messung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffs 756. — E. Goldstein, Über die Phosphoreszenz anorganischer chemischer Präparate 756. — Giuseppe Bruni, Feste Lösungen und isomorphe Mischungen 757. — G. Bruni und F. Gorni, Feste Lösungen und isomorphe Mischungen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette 757; Über Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichts etc. 757. — G. Bruni und P. Berti, Eigenschaften von Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel 757. — Ernest Taylor, Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten 757. — H. M. Dawson und P. Williams, Bestimmung von Umwandlungstemperaturen 757. — J. Barnes, Über das Verhältnis der Viskosität von Mischungen verschiedener Salzlösungen zu ihrem Ionisationszustand 757. — F. Haber, Über die Autoxydation 758.

Organische Chemie. C. Täuber, Krystallographisch-optische Unterss. organischer Verbb. 758. — E. Stuber, Krystallographische Unterss. organischer Verbb. 759. — H. Monke, Krystallographische Unterss. organischer Körper 760. — W. Bruhns, Krystallographische Unterss. organischer Körper 760. — Charles F. Mabery u. D. M. Buck, Über die Kohlenwasserstoffe im schweren Texaspetroleum 761. — G. Grassi und F. Schiavo-Leni, Einwirkung von Methylenchlorhydrin auf die aromatischen Amine 761. — Gabriel Bertrand,

Digitized by Google

Oxydation des Erythrits durch das Sorbosebakterium etc. 762. — J. Cavalier u. E. Prost, Über einige Phosphorsäureester 762. — John MacCrae u. T. S. Patterson, Acetyl- und Phenacetylderivate des Diäthyl-d-tartrats 762. — Wilhelm Vaubel, Über die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure 763. — E. C. Severin, Kondensationsprodukte des Dichlorphtalsäureanhydrids mit Diäthylanilin 763. — G. Grassi und G. Tormarchio, Über die Bis-p-dimethyl-o-carbocinnamyl- und Bisdimethylphtalsäure, erhalten bei der Oxydation der Bisdihydrosantinsäure 763. — Siegfried Ruhemann u. Fred Beddow, Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe 764. — G. Blanc, Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid 765; Über die campholytische Säure etc. 765. — Ernst Erdmann, Über den Geruchssinn etc. 766. — Heinrich Walbaum, Über den Geruchssinn etc. 766. — Eugen Aweng, Die wasserlöslichen, wirksamen Glucoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber 766. — E. Paternò, Konstitution der Usninsäure 767. — J. N. Collie und B. D. Steele, Über Perjodide von substituierten Oxoniumderivaten 767. — Emile Leroy, Thermochemische Unters. über die hauptsächlichen Opiumalkaloide 767.

Physiologische Chemie. J. Behrens, Vorkommen des Vanillins in der Vanille 769. — Leon Marchlewski und C. A. Schunck, Bemerkungen über die Chemie des Chlorophylls 769. — Ernst Fricke, Zinkhaltige Pflanzen 769. — Jean Friedel, Wirkung des Druckes auf die Assimilation des Chlorophylls 769. — Rudolf Höber, Über die Hydroxylionen des Blutes 770. — A. Panormow, Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Columbinin 770. — J. H. Long, Über gewisse Besonderheiten im Harn von Vegetariern 770. — An. Medwedew, Über die oxydativen Leistungen der tierischen Gewebe 771. — H. Friedenthal, Über die Permeabilität der Darmwandung etc. 771.

Gärungschemie und Bakteriologie. Richard Meissner, Über das Auftreten und Verschwinden des Glykogens in der Hefezelle 771. — Fr. Reinitzer, Eignung der Huminsubstanzen zur Ernährung von Pilzen 772. — Julius Stoklasa, Einfluß der Bakterien auf die Knochenzersetzung 773. — Mary Engle Pennington u. George C. Küsel, Experimentelle Studie über die gasentwickelnde Kraft des Bacillus coli communis etc. 773.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Anna Massee u. Bertha Stoutjesdijk, Über die Mengen von Ammoniaksalzen und flüchtigen Säuren, welche in Laboratoriumsdämpfen enthalten sind 774. — E. Derennes, Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Reinigung von Brunnen, welche Kohlensäure enthalten 774. — C. G. Baert, Milchsterilisation 774. — A. Reinsch, Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April 1899 bis 31. März 1900 774.

Agrikulturchemie. G. Rogóyski, Konservierung und relativer Wert des Stalldüngerstickstoffs 776. — E. Wollny, Düngungsversuche mit grünen und abgestorbenen Pflanzen etc. 776. — G. S. Fraps, Die Verdaulichkeit einiger nicht stickstoffhaltiger Bestandteile gewisser Futtermittel 777. — Paul Hoppe, Zur Frage des Wertes der Melasse als Futtermittel 777. — H. L. O. Winberg, Fütterungsversuche mit Bend-Or-Kuchen 777. — V. Henriques und C. Hansen, Fettbildung im Tierkörper bei intensiver Fettfütterung 778.

Analytische Chemie. Hugo Mastbaum, Das Olacidimeter 779. — Alfred C. Chapman u. H. E. Burgess, Ein erprobter Absorptionsapparat zur Unters. von ätherischen Ölen 779. — Alois Kreidl, Apparat zur ständigen Prüfung des Speisewassers auf Zuckergehalt mit α-Naphtol von Th. Koydl 779; Vorrichtung zur Bestimmung der schwefligen Säure im Schwefligsäuregas 780. — E. Rupp, Über den Chlornachweis in offizineller Benzoësäure 780. — N. Blattner und J. Brasseur, Zur Bestimmung des Perchlorats in den Alkalinitraten 780. — M. Vogtherr, Über Kjeldahl's Stickstoffbestimmung 781. — J. K. Haywood, Die Verfälschung und Analyse arsenhaltiger Insektenvertilgungsmittel 781. — James Walker, Bestimmung von Kohlensäure in der Luft 782. — P. Cazeneuve, Über das Diphenylcarbasid etc. 782. — Richard Haliburton Adie u. Thomas Barlow Wood, Eine neue Bestimmungsmethode für Kalium 782. — Friedrich Darmstädter, Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bad 782. — G. p. H. Frerichs, Über Pepsin 782. — A. J. J. Vandevelde, Die Breinl'sche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl 783. — A. L. Winton, Der Nachweis von Teerfarbstoffen in Fruchtprodukten 783. — F. Raschig, Verfahren, m-Kresol in Kresolgemischen zu bestimmen 783. — C. Pagel, Neue Methode zur Zerstörung organischer Substanzen mit Chromylchlorür etc. 784. — Gordin und Prescott, Abscheidung etc. von Colchicin 784. — G. Frerichs, Zur Bestimmung des Jodoforms etc. 785. — Anton Seyda, Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter nach der Methode Leffmann-Beam durch Glycerin-Natronverseifung 785. — A. O. Nauss, Zur Blaubestimmung etc. 785. — Albert E. Leach, Bestimmung von Fett etc. 786. — P. Welmans, Die Fettbestimmung etc. 786. — J. Klimont, Zur Unters. von Briquettepech 787.

Bibliographie 788. — **Patente** 789. — **Neue Patente** 791.

Digitized by Google

Sc 1285.52

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 14. 3. Oktober.

Apparate.

O. Schweissinger, *Über ein einfaches Trockenglas zur Aufbewahrung von Arzneimitteln.* *a* (Fig. 27) ist ein einfaches Schraubenglas, der hohle Stöpsel *b*, der unten eine Einschnürung hat, wird mit Chlorcalcium gefüllt, etwas Watte aufgestopft und mit Gaze oder Leinwand verbunden. *c* ist ein Metallschraubendeckel. Die Gläser sind von ZILCKEN & Co. in Dresden zu beziehen. (Pharm. Centr.-H. **41**. 452. 2/8. Dresden.) WOY.

F. W. Streatfeild u. **F. Southerden**, *Laboratoriumsapparate.* 1. Bei Schmelzpunktsbestimmungen mit geringen Substanzmengen benutzen Vff. nicht ein Flüssigkeits-, sondern ein Luftbad, gebildet aus einem umgebogenen Verbrennungsrohr.

2. Bei Destillationen im Dampfstrom bringen Vff. am Dampfentwickler ein T-Rohr an, dessen einer Schenkel nach dem Destillierkolben weitergeht, während der zweite mittels Gummischlauch und Quetschhahn verbunden wird mit einem in den Kühler parallel dem Kühlrohr eingesetzten Glasrohr, das oberhalb der Vorlage in freie Luft austritt. Droht das feste Destillat das Kühlrohr zu verstopfen, so wird der Quetschhahn geöffnet. Der alsdann ausströmende Dampf erwärmt das Kühlrohr und beseitigt jede Gefahr. (Chem. News **82**. 56. 3/8. Finsbury. City and Guilds. Techn. Coll.) SOMMERFELDT.

Enrico Felli, *Notix über einen Apparat zur Bestimmung des Oxydationsvermögens der Chlorate.* Um die Bestimmung der Chlorate handlich zu gestalten, empfiehlt Vf. beistehend abgebildeten App. (Fig. 28). Derselbe besteht aus zwei aneinander geblasenen Glaskölbchen (*A* u. *B*), deren gemeinsamer Hals oben eine napfartige, mit Ausguſs *E* versehene Erweiterung *D* trägt und durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen *C* geschlossen ist. Man gieſst in *A* die erforderliche Menge KJ-Lsg., in *B* konz. HCl, läſst nun in einem einseitig geschlossenen Glasröhrchen die abgewogene Menge Chlorat in *B* hineingleiten, schlieſst vermittelst des etwas genäſsten Stopfens und füllt in das Näpfchen *D* ein wenig KJ-Lösung, um kleine Mengen Chlor, die etwa durch Undichtigkeiten des Stopfens entweichen könnten, aufzufangen. Man unterstützt die Chlorentwickelung zuletzt durch schwaches Erwärmen von *B*, läſst dann die KJ-Lsg. von *A* nach *B* hinüberflieſsen, sorgt durch Umschütteln dafür, daſs alles Chlor

Fig. 27.

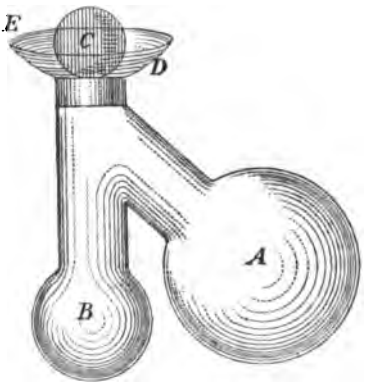


Fig. 28.

HARVARD COLLEGE LIB.
TRANSFERRED TO
CHEMICAL LABORATORY
Jan 14, 1931

Digitized by Google

absorbiert wird, spült nun den Inhalt des Kölbchens aus und titriert das ausgeschiedene Jod in bekannter Weise. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **1900**. 153—56. Mai/Juni. [31/1.*].) MUHLERT.

Warmbrunn, Quilitz & Co., *Universalstativ aus Magnalium für den Laboratoriumsgebrauch.* Das früher aus Al dargestellte Stativ fand keinen Anklang, weil es sich sehr schnell abnutzte. Auch konnten einige Teile, z. B. Schrauben, aus Al nicht dargestellt werden. Da das Magnalium sich wie Messingguſs bearbeiten läſst, eine bedeutende Härte hat, beim Polieren einen schönen Silberglanz annimmt und eine ziemlich groſse Widerstandsfähigkeit gegen die oxydierende Einw. von Luft und Feuchtigkeit besitzt, so haben Vff. diese Legierung zur Darst. des Bunsenstativs und der Klammern, Ringe etc. benutzt. Dieses neue Stativ hat eine groſse Dauerhaftigkeit und ein schönes Aussehen. (Chem.-Ztg. **24**. 670. 8/8. Berlin.) HESSE.

Demichel, *Zur Bestimmung der Dichte mit der Mohr'schen Wage.* Vf. hat früher gezeigt, daſs die mit der MOHR'schen Wage erhaltenen D.D. Fehler bis in die dritte Dezimale enthalten können. Weitere Differenzen entstehen dadurch, daſs 1896 auf dem internationalen Kongreſs für angewandte Chemie W. von 4° als Grundlage für Bestimmung der D. angenommen worden ist, die MOHR'sche Wage aber auf W. von 15° geaicht ist. Eine Umrechnung ist deshalb notwendig.

Ist V das Volum des Senkkörpers der Wage, g die D. des W. bei 15°, a die D. der Luft, so ist der Gewichtsverlust beim Eintauchen des Senkkörpers $p = V \cdot (g - a)$. Bei einer anderen Fl. von der D. G würde der Gewichtsverlust $p = V \cdot (G - a)$ sein:

$$D = \frac{P}{p} = \frac{G - a}{g - a},$$

und da $g = 0{,}999\,160$ und $a = 0{,}001\,225$ ist, so ist:

$$D = 1{,}002\,069\ G - 0{,}001\,228$$
$$G = D - 0{,}002\,065\ D + 0{,}001\,225.$$

Bei einer Schwefelsäure von 66° Bé., welche nach GAY-LUSSAC D. 1,8427 hat, wird man mit der MOHR'schen Wage erhalten:

$$D = 1{,}002\,069 \times 1{,}8427 - 0{,}001\,228 = 1{,}8453,$$

also 0,0026 Differenz. Eine Schwefelsäure, für welche die D. 1,843 mit der MOHR'schen Wage bestimmt worden wäre, würde sein:

$$G = 1{,}843 - 0{,}002\,065 \times 1{,}843 + 0{,}001\,225 = 1{,}841,$$

d. h. diese S. würde nur 98,3% H_2SO_4 enthalten. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 287 bis 289. 15/8.) WOY.

Kreitling, *Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten.* Der Vf. hat in der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission Verss. darüber angestellt, ob bei geaichten Büretten durch Benutzung eines Schwimmers eine bessere Ablesung und somit gröſsere Genauigkeit und Sicherheit erreicht werden kann. Er kommt an der Hand der mitgeteilten Prüfungen zu dem Ergebnis: 1. Für geaichte Büretten, die ohne Schwimmer geprüft sind, sind Schwimmer auf keinen Fall zu verwenden. Man kann beim Abmessen von Fll. aus einer geaichten Bürette, wenn man Schwimmer benutzt, sehr erhebliche Fehler begehen, über deren Sinn und Gröſse sich nichts voraussagen läſst. — 2. Überhaupt ist die Anwendung von Schwimmern nicht ratsam, da die Ergebnisse zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Beobachtern sehr starke Abweichungen gegen einander zeigen können. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 829—36. 21/8.) WOY.

Digitized by Google

G. Lunge, *Über die Benutzung von Schwimmern bei Büretten.* KREITLING (s. vorst. Ref.) scheint nur mit älteren, cylindrischen, sog. ERDMANN'schen Schwimmern gearbeitet zu haben, nicht aber mit Kugelschwimmern. Diese können die von KREITLING erwähnten Fehler nicht zeigen und bleiben empfehlenswert. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 936. 11/9.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. T. Barnes, *Über das Westonelement als Umwandlungselement und als Vergleichsmafs der elektromotorischen Kraft, mit einer Bestimmung des Verhältnisses zwischen demselben und dem Clarkelement.* Von den Ergebnissen der Verss. ist die Bestätigung der Gültigkeit des Temperaturkoeffizienten, wie ihn JAEGER u. WACHSMUTH bestimmt haben, innerhalb des Temperaturbereiches von 15—40° zu erwähnen. Ferner wird die bei Erniedrigung der Temperatur unter 15° infolge der Umwandlung des Kadmiumsulfats eintretende Veränderung der elektromotorischen Kraft für verschiedene Formen des Elements graphisch veranschaulicht. Die Bestimmung des Verhältnisses der elektromotorischen Kraft des CLARK- und WESTON-Elements bei 15, resp. 20° ergab den Wert 1,40644, resp. unter Anbringung einer Korrektur 1,40658. Von KAHLE (WIEDEMANN's Ann. **67**. 35) ist dafür 1,40663 gefunden worden. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 339—48. Mai. [6/4.] Mc. GILL University.) BÖTTGER.

Louis Kahlenberg, *Über die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nichtwässerigen Lösungen.* Durch die Unters. wird die Prüfung der Ausdehnbarkeit des FARADAY'schen Gesetzes auf nicht wss. Lagg. bezweckt. Es ergab sich, dafs die aus Lagg. von Silber in Pyridin, Anilin u. Benzonitril abgeschiedenen Silbermengen mit den im Voltameter gefundenen übereinstimmen. War das Lösungsmittel Chinolin, so ergaben sich gröfsere Unterschiede. Gröfsere Unterschiede der elektrischen Äquivalente wurden auch für Blei in Pyridin und Antimon in Methylalkohol beobachtet. In den meisten Fällen ist infolge sekundärer Vorgänge die in der Elektrolysierzelle gefundene Metallmenge etwas kleiner.

Das Ergebnis der Verss. über die Möglichkeit, Silber quantitativ abzuscheiden, ist das folgende: Aus Lagg. in reinem oder mit W. versetztem Pyridin kann Silber mit Stromstärken bis 0,3 Amp. pro 100 qcm in guter Beschaffenheit erhalten werden. Dasselbe gilt für Lagg., welche 10% Aceton enthalten. Die Verss. mit W., welches mit Anilin gesättigt war, zeigen stärkere Abweichungen. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 349—54. Mai. Madison. Univ. of Phys. Chem.) BÖTTGER.

E. Bouty, *Dielektrische Kohäsion und Entladestärke.* Von MAX WOLF ist angegeben worden, dafs die minimale Feldstärke, welche zwischen zwei ebenen Elektroden bestehen mufs, damit durch ein dazwischen befindliches Gas ein Funken überspringt, eine lineare Funktion des Druckes (zwischen 1 u. 5 Atmosphären) ist, unter welchem das Gas steht. Der Vf. hat vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 443) mitgeteilt, dafs die Feldstärke, gerade unterhalb welcher ein solches System sich wie ein Isolator verhält, ebenfalls bei Drucken, die 60 mm nicht überschreiten, eine lineare Funktion desselben ist. Der Vf. weist nun darauf hin, dafs die konstanten Glieder der beiden linearen Gleichungen für Wasserstoff sehr verschieden sind, während die Feldstärkedruckkoeffizienten nur einen kleinen Unterschied zeigen.

Eine von WOLF angegebene Proportionalität zwischen den Koeffizienten für verschiedene Gase und den reziproken Werten der mittleren Weglängen trifft genauer (für Wasserstoff, Luft u. Kohlensäure) zu, wenn die Koeffizienten des Vf.'s benutzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 469—71.) BÖTTGER.

Digitized by Google

Ottokar Urbasch, *Beiträge zur Theorie der Rotation von Elektrolyten durch magnetische Felder.* Der Vf. berichtet über Verss., die darauf gerichtet waren, zu zeigen, daſs, wenn in einem Elektrolyten durch Verschiedenheiten der Ionenkonzentrationen die Bedingungen für die Entstehung eines elektrostatischen Feldes gegeben sind, und dieses sich inmitten eines Magnetfeldes befindet, geladene Massenteilchen einen Antrieb erfahren, welcher bewirkt, daſs das als Isolator betrachtete Lösungsmittel mit bewegt wird. Die Verss. wurden so angestellt, daſs ein leitendes System, in welchem durch Übereinanderschichten von konz. und verd. H_2SO_4 oder konz. Kupferchloridlsg. und Salzsäure Unterschiede der Ionenkonzentration hergestellt worden waren, in einem Schälchen zwischen zwei Eisenkerne eines Elektromagneten gebracht wurden. Es konnte dann eine deutliche Rotation der Fll. wahrgenommen werden, solange die Trennungsfläche zwischen den Lagg. der einzelnen Stoffe bestand. Der Sinn der Drehung konnte sowohl durch Änderung der Richtung des Magnetfeldes umgekehrt werden, als auch lieſs sich die AMPÈRE'sche Schwimmregel anwenden auf Grund der Vorstellungen über den Zustand der Elektrolyte.

Der Vers. läſst sich auch mit einer einseitig mit einem Isolierungsmaterial überzogenen Metallscheibe, die in S. gelegt wird, anstellen. (Z. f. Elektrochemie **7**. 114 bis 117. 11/9. [Juli.] Gieſsen. Phys.-chem. Inst.) BÖTTGER.

K. Elbs, *Über die Verfolgung elektrolytischer Reduktionsprozesse durch Messung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffs.* Den Anlaſs zu dieser Mitteilung bietet eine Bemerkung von TAFEL (S. 411 u. 553) über einen App., der vom Vf. benutzt, aber nicht näher beschrieben worden sei. Die Anordnung besteht darin, daſs eine Thonzelle luftdicht mit einem gläsernen Aufsatz mit zwei Ansätzen versehen wird, durch deren einen die Stromzuleitung geführt ist, während durch den anderen der entwickelte Wasserstoff abgeleitet werden kann. Der gasdichte Verschluſs ist leichter in sauren als in alkal. Lagg. zu bewirken, da in letzteren besonders bei höherer Temperatur der Thon leicht mürbe wird. Zu Arbeiten in gröſserem Maſsstabe sind die Zellen nicht geeignet. (Z. f. Elektrochemie **7**. 119—20. 11/9. [Juli.] Gieſsen.) BÖTTGER.

E. Goldstein, *Über die Phosphoreszenz anorganischer chemischer Präparate.* Die Untersuchungsmethode bestand darin, daſs die fraglichen Stoffe in einer geeignet gestalteten Röhre an einem Kegel von Kathodenstrahlen hin- u. herbewegt wurden. Aus der Länge des beobachteten Lichtschweifs konnte die Eigenschaft des Phosphoreszierens bestimmt werden. Die Unters. von verschieden reinen Proben eines Stoffes ergab nun das Resultat, daſs die von den bisherigen Beobachtern (WIEDEMANN und SCHMIDT u. a.) angegebene Leuchtfarbe um so schwächer wird, je reiner das Präparat ist. Dagegen wird das an der Auftreffstelle der Kathodenstrahlen auftretende u. nur während der Beleuchtung andauernde Leuchten mit fortschreitender Reinigung immer heller. Hinsichtlich der Farbe des Phosphoreszenzlichtes der untersuchten Stoffe lassen sich zwei Gruppen unterscheiden. Bei den Sulfaten, Phosphaten, Carbonaten, Boraten, Silikaten, Chloriden, Bromiden, Fluoriden, Oxyden und Hydroxyden von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Mg, Be, Zn u. Cd ist die Farbe blau, violettblau oder bei wenigen violett. In die andere Gruppe gehören Salze des Cu, Cr, Mn, Ur, Ni, Co, Pb, Ce, La, Y, Er, Pr und Ne. Diese ergeben, wenn sie in ganz geringen Beträgen den Verbb. der ersten Gruppe beigemengt werden, ein Leuchten, welches in den meisten Fällen das blaue Licht an Intensität und Dauer übertrifft, während entsprechende Erscheinungen bei wechselseitigen Zusätzen aus der ersten Gruppe nicht beobachtet werden konnten. Für die Stärke des farbigen Lichtes giebt es ein Maximum, indem dieselbe bei Vermehrung des Zusatzes wieder abnimmt. — Zur Deutung des gleichen Leuchtens bei Stoffen der ersten Gruppe wird

Digitized by Google

die Möglichkeit des Einflusses von Wassergehalt angeführt; für den Einfluſs der Zusätze aus der zweiten Gruppe kommt möglicherweise das stärkere Absorptionsvermögen oder auch ein Dissociationsvorgang in Betracht.

Für die analytische Chemie ist jedenfalls die Möglichkeit von Wichtigkeit, Verunreinigungen, die sich sonst der Beobachtung entziehen, zu finden.

Phosphoreszenzerscheinungen treten auch bei Einw. von positivem Entladungslicht oder bei geringen Drucken auch durch Kathodenstrahlen auf. Wichtig ist hierbei allerdings, daſs die Stoffe nicht ganz trocken sind. Bei einer gröſseren Reihe von Salzen ist die Leuchtfarbe dieselbe (gelbgrün); dies ist vielleicht die Leuchtfarbe des W. bei dem vom positiven Licht ausgesandten ultravioletten Licht. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 818—28. 26/7.) BÖTTGER.

Giuseppe Bruni, *Feste Lösungen und isomorphe Mischungen.* (Gaz. chim. ital. **30**. II. 140—51. — C. **99**. II. 1088.) ROTH.

G. Bruni und **F. Gorni**, *Feste Lösungen und isomorphe Mischungen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette.* III. Mitteilung (vergl. C. **99**. II. 4. 329). Wie Stilben und Dibenzyl bilden auch *p-p-Dimethylstilben* und p-p-Dimethyldibenzyl isomorphe Mischungen. Während Phenanthren, Fluoren und Carbazol isomorphe Mischungen bilden, ist dies zwischen *Stilben, Diphenylmethan u. Diphenylamin* nicht der Fall. Weder *Zimmtsäure*, noch *Alloximmtsäure* bilden mit *Phenylessigsäure* feste Lösungen, dagegen bildet *p-Nitrobenzoësäure* augenscheinlich in *p-Nitrobenzaldehyd* eine feste Lag. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 151—56. 19/8.) FROMM.

G. Bruni und **F. Gorni**, *Über Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichts in Gemischen isomorpher Substanzen.* II. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 127—40. — C. **99**. II. 956.) ROTH.

G. Bruni u. **P. Berti**, *Über die Eigenschaften von Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel.* (Gaz. chim. ital. **30**. II. 151—57. — C. **1900**. II. 80.) ROTH.

Ernest Taylor, *Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten.* II. Die Mitteilung knüpft an die erste (The Journ. of Physical Chem. **4**. 290; C. **1900**. I. 235) an und enthält die Beobachtungen an Acetonwassergemischen. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur für verschiedene Gemenge, die der Siedetemperatur von der Zus. der flüssigen Phase bei konstanten Drucken, und die des Dampfdruckes von der Zus. bei konstanten Temperaturen ist graphisch dargestellt. Auf eine theoretische Betrachtung der Resultate wird der Vf. zurückkommen. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 355—69. 5. Cornell University.) BÖTTGER.

H. M. Dawson u. **P. Williams**, *Über die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen.* Der Inhalt deckt sich mit der Abhandlung (Z. f. Elektrochemie **6**. 141; C. **99**. II. 692) der Vff.; dieselbe ist durch die Angabe der Dichten von gesättigten Lagg. an Glaubersalz, resp. an wasserfreiem Natriumsulfat bei verschiedenen Temperaturen und durch eine Einleitung theoretischen Inhalts vervollständigt. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 370—82. 5. Leeds Yorkshire College.) BÖTTGER.

J. Barnes, *Über das Verhältnis der Viskosität von Mischungen verschiedener Salzlösungen zu ihrem Ionisationszustand.* Der Zweck der Unters. war die Prüfung der Übereinstimmung der experimentell bestimmten und der unter Benutzung der MAC GREGOR'schen Formel berechneten Viskositäten von einfachen und gemischten Lagg. von Natrium-, Kalium-, Bariumchlorid, Natrium-, Kalium- und Kupfersulfat. Die Übereinstimmung ist bei allen Salzen mit Ausnahme des Kupfersulfats genügend.

Digitized by Google

Bei Gemischen von KCl und NaCl, K_2SO_4 und Na_2SO_4 liegen die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Konz. Lgg. von KCl und $BaCl_2$, resp. K_2SO_4 und $CuSO_4$ ergaben größere Unterschiede. Anknüpfend an obige Frage beschreibt Vf. ein Verf. zur Ermittelung der Dissociationsgrade der Komponenten eines Gemisches, das sich nicht auszugsweise mitteilen läßt. (Elektrochem. Ztschr. **7**. 134—40. 1/9.) BÖTTGER.

F. Haber, *Über die Autoxydation.* Der Vf. macht den Versuch, zwischen den beiden gegensetzlichen die Autoxydation betreffenden Theorien zu vermitteln. Die Gleichungen, die den vom Standpunkte der Energetik mit besonderer Berücksichtigung des wichtigen Einflusses der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen geführten Betrachtungen zu Grunde gelegt werden, sind:

$$M + O_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2O_2$$
$$M + H_2O_2 = M(OH)_2.$$

Eine scheinbare Unabhängigkeit der Vorgänge tritt nach dem Vf. dann ein, wenn die Geschwindigkeiten unverhältnismäßig werden. Der TRAUBE'sche Gedanke über die Wirksamkeit des W. erscheint bei sehr kleiner Geschwindigkeit des zweiten Vorganges gegenüber derjenigen des ersten, realisierbar. Die Superoxydtheorie fußt auf einer überwiegenden Bethätigung des zweiten Vorganges. Der letztere Fall soll die Ausnahme bilden, der erstere typisch für nasse Autoxydationen sein.

Zu dem Falle hälftiger Sauerstoffteilung bemerkt der Vf., daß derselbe dann beobachtet wird, wenn ein erheblicher Unterschied in der Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffsuperoxyd derjenigen Stoffe besteht, welche Superoxyd verbrauchen. Über Fälle, welche dies bestätigen, soll später berichtet werden.

Die Erklärung für das Auftreten des NERNST'schen doppelten Knickpunktes bei 1,08 und 1,68 Volt wird vom Vf. so gegeben, daß bei einem bei 1,08 Volt erfolgenden Stromdurchgang das Gleichgewicht: $O_2 + 2H_2O = 2H_2O_2$ sich mit verhältnismäßiger Geschwindigkeit einstellt. Den Knick bei 1,68 Volt hat die zurücktretende Zersetzung des Superoxyds, also verminderte Einstellung des obigen Gleichgewichts zur Folge.

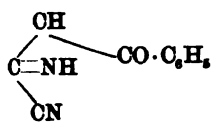
Der Vf. giebt ferner noch ein atomistisches Schema zur Erörterung der verschiedenen Fälle nasser Autoxydation, mit deren Hilfe der Übergang zur trockenen Autoxydation bewirkt werden kann. Für diese hält der Vf. die Aufnahme ganzer Moleküle von Sauerstoff als typischen Vorgang, während er den gleichen Vorgang für gelöste Stoffe nur dann als bewiesen ansieht, wenn über 50% Superoxyd entstehen, oder wenn die Bildung desselben nicht durch Wasserstoffsuperoxyd erfolgt sein kann. (Z. physik. Ch. **34**. 513—21. 7/9. [26/6.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

C. Täuber, *Krystallographisch-optische Untersuchungen organischer Verbindungen.* 1. *Cinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O$. Monoklin, 1,4833 : 1 : ?, ac = 107° 53′. Tafeln u. Säulen. Nach (001) vollkommene, nach (100) weniger starke Spaltbarkeit. Bräunlichgelb, durchsichtig, sehr stark doppelbrechend. — 2. *Linksmandelsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O$. $C_8H_8O_3$. Rhombisch-hemiëdrisch, 0,7123 : 1 : 1,8252. Typisch hemiedrisch u. immer linke Sphenoide, nur manchmal nach (001) tafelig. Vollkommene Spaltbarkeit nach (001). Bräunlichgelb. — 3. *Rechts- und linksmandelsaures Strychnin*, $C_8H_8O_3$ - $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Monoklin, 1,6485 : 1 : 0,4080, ac = 91° 23′. Tafeln nach (100). Kein wesentlicher Unterschied zwischen Rechts- u. Linkskrystallen. Vollkommene Spaltbarkeit nach (100), ziemlich vollkommene nach (001). — 4. *Neutrales traubensaures*

Digitized by Google

Strychnin, $C_4H_6O_6 \cdot 2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 6^1/_2 H_2O$. Monoklin, 1,7174 : 1 : 0,7946, ac = 93° 10′. Langgestreckt nach der Symmetrieaxe, meist dünntafelig nach (100). Vollkommene Spaltbarkeit nach (100), fast ebenso vollkommen nach ($\bar{1}01$). Farblos, wasserhell, sehr spröde, sehr starke Doppelbrechung. — 5. *Neutrales rechtsweinsaures Strychnin*, $C_4H_6O_6 \cdot 2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 7H_2O$. Monoklin, 2,7769 : 1 : 1,0897, ac = 92° 49′. Nach der Symmetrieaxe gestreckt, nach (100) tafelig. Vollkommene Spaltbarkeit nach (100), noch spröder als das vorige. Farblos, wasserhell, sehr starke Doppelbrechung. — 6. *Jodmethylat des N-Äthyldihydroisoindols*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NC_2H_5$. $\quad CH_3J$ Triklin, 0,8920 : 1 : ?, bc = 85° 46′, ac = 95° 56′, ab = 87° 18′. Tafeln nach (010) mit gleicher Ausdehnung von (100) und (001). Farblos, ziemlich durchsichtig. — 7. *Benzsulfhydroxamsäure*, $C_6H_5SO_2NHOH$. Rhombisch, 0,9696 : 1 : 0,5665. Nach (100) tafelig, nach der Vertikalaxe gestreckt. Farblos. — 8. *Tribenzsulfhydroxylamin*, $(C_6H_5SO_2)_3NO$. Triklin, 0,6897 : 1 : 0,5183, bc = 88° 1′, ac = 102° 5′, ab = 102° 37′. Immer nach der Vertikalaxe gestreckt, nach (010) oder (100), selten nach ($1\bar{1}0$) tafelig oder auch flach prismatisch. Sehr spröde, ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (010). Farblos durchsichtig. — 9. *Jodhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins*, $(CH_2OH)_3CNH_2HJ$. Regulär. Tafelig nach einer Dodekaederfläche, optisch isotrop. — 10. *Chlorhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins*, $(CH_2OH)_3CNH_2HCl$. Hexagonal-rhomboedrisch, a : c = 1 : 6231. Gewöhnlich nur kleine, dünne, nach (0001) tafelige Schuppen, selten oktaederähnliche Krystalle. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach (0001). Farblos bis weifs. Sehr starke negative Doppelbrechung. — 11. *Dicyanmethylacetessigester*. Monoklin, 1,6221 : 1 : 1,5650, ac = 91° 50′. Dünne Tafeln nach (100). Unvollkommene Spaltbarkeit nach (010). Sehr spröde. Schwefelgelb, durchsichtig. —



12. *Cyanimidobenzoylpropionsäureester* (siehe nebenstehend). Monoklin, 0,6942 : 1 : 1,0175, ac = 100° 17′. Dünnsäulig nach (110). Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (011). Schwach gelblich, fast farblos. — 13. *α-Chlor-β-o-tolylisochinolin* (Formel 13.). Monoklin, 1,3586 : 1 : 1,0507, ac = 119° 45′. Farblose, kleine Krystalle von rhomboedrischem Habitus. — 14. *3-o-Tolylisocumarin* (Formel 14.). Rhombisch, 0,7526 : 1 : 0,5499. Säulen nach der Vertikale oder von oktaedrischem Habitus. Blafsgelb. — 15. *o-Xylylphtalid* (Formel 15.). Monoklin, a : c = 1 : 0,7880, ac = 113$^1/_2$°. Nach der Symmetrieaxe gestreckt und nach (100) tafelig. Farblos,

13. $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C-C_7H_7\\CCl=N\end{matrix}$ 14. $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C-C_7H_7\\CO-O\end{matrix}$ 15. $C_6H_4<\begin{matrix}CH-CH_2-C_7H_7\\CO\end{matrix}>O$

sehr starke Doppelbrechung. (Inauguraldissertation, Breslau 1898; Z. Krystall. **33**. 78–90. Ref. TÄUBER.) HAZARD.

E. Stuber, *Krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen.* (Vgl. FITTIG, C. **99**. I. 665 u. 732.) *Bromisoterebinsäure*, $C_7H_9BrO_4$, F. 130–131°. Aus W. Rhombisch, 0,9702 : 1 : 0,7846. {122}, daneben noch {111}, {100}, {110}. — *Oxyisoterebinsäure*, $C_7H_{10}O_5$, F. 163°. Aus W. Monoklin, 0,8870 : 1 : 0,8241, ac = 91° 30$^1/_2$′. {110}, {001}, {011}, {101}, {10$\bar{1}$}. — *Isoterebilensäure*, $C_7H_8O_4$, F. 118—119°. Aus W. Monoklin, 1,147 : 1 : 1,510, ac = 101° 3′. {001} vorherrschend, {010}, {100}, {111}, {11$\bar{1}$}, {10$\bar{1}$}. — *Isopropylmesakonsäure*, $C_9H_{12}O_4$, F. 183°. Aus W. Monoklin, 1,4268 : 1 : 0,7453, ac = 104° 20′. {110} vorherrschend, {001}, {110}, {10$\bar{1}$}, {010}. — *Isobutylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, F. 107—108°. Aus W. Rhombisch, 0,8551 : 1 : 1,0877. {110}, {001}, {010}, {111}. Spaltbarkeit {010} vollkommen. — *Isopropylisoparakonsäure*, $C_9H_{12}O_4$, F. 143°. Aus W. Monoklin, 0,6623 : 1 : 0,4853, ac = 107° 6′. {100}, {110},

Digitized by Google

{001}, {011}, {10$\bar{1}$}, {010}, {11$\bar{1}$}. Gute Spaltbarkeit nach {001}. Starke positive Doppelbrechung. — *Phenylitakonsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, F. 180°. Aus Ä. Triklin, 0,82 : 1 : 0,75, bc = 105° 47′, ac = 118° 53′, ab = 84° 59′. Dünne Täfelchen nach {010} mit {100}, {001}, {1$\bar{1}$0} und {h1h}. Stets Zwillinge nach der c-Axe. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001} und {100}. — *Phenylitakonsäureanhydrid*, $C_{11}H_8O_3$, F. 164—166°. Aus Chlf. Monoklin, 1,013 : 1 : ?, ac = 109° 58′. {001}, {100}, {120}, {110}. — *Phenylcitrakonsäureanhydrid*, $C_{11}H_8O_3$, F. 60—61°. Aus Ä. Monoklin, 0,9498 : 1 : 0,5291, ac = 99° 7′. {110}, {010}, {011}, {111}, {001}, {101}, {100}. Keine deutliche Spaltbarkeit. — *Phenylcitrakonsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, F. 105—108°. Aus Ä. mit Lg. Triklin, 0,5830 : 1 : 0,2467, bc = 122° 25′, ac = 113° 15′, ab = 56° 10′. {010}, {100}, {001}, untergeordnet: {110}, {1$\bar{1}$0}, {708}, {12$\bar{1}$}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {708}. — *Phenylatikonsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, F. 149—151°. Aus Ä. Monoklin, 1,0333 : 1 : 1,0482, ac = 119° 5′. {100}, {120}, {001}, {11$\bar{1}$}. Ähnlich einem hexagonalen Prisma mit Rhomboeder. (LIEBIG's Ann. **304**. 117; **305**. 1; Z. Krystall. **33**. 90—94. Ref. GROTH.) HAZARD.

H. Monke, *Krystallographische Untersuchungen organischer Körper. α-α-Dicarboxymethylocitronensäuremethylester*, $C_{14}H_{20}O_{11}$ (C. **99**. II. 29), F. 66°. Aus Methyl- oder Äthylalkohol. Triklin, 0,5254 : 1 : 0,4850, bc = 101° 57′, ac = 96° 55′, ab = 87° 40½′. {1$\bar{1}$0}, {110}, {001}, {010}, {0$\bar{1}$1}. — *Monureïndioxybernsteinsäureäthylester*, $C_9H_{14}N_2O_7$ (C. **99**. II. 36). Aus W. Rhombisch, 0,7707 : 1 : 3,3097. {010}, {001}, {111}, {011}, {104}. Spaltbarkeit {001} höchst vollkommen. — *Monureïndioxybernsteinsäuremethylester*, $C_7H_{10}N_2O_7$ (C. **99**. II. 36), F. 179—180°. Aus A. u. W. Rhombisch, 0,7386 : 1 : 3,0499. {110}, {001}, {010}, {108}. Spaltbarkeit {001} sehr vollkommen. — *Additionsprodukt von Thioharnstoff u. Dioxybernsteinsäureäthylester*, $C_9H_{14}N_2SO_6$, F. 150—151°. Aus Essigester. Rhombisch, 0,7376 : 1 : 3,2443. {010}, {100}, {110}, {001}, {1·0·16}, {1·0·18}. Spaltbarkeit {001} unvollkommen. (LIEBIG's Ann. **306**. 30. 45. 64. 70; Z. Krystall. **33**. 94—95. Ref. GROTH.) HAZARD.

W. Bruhns, *Krystallographische Untersuchungen organischer Körper. Benzylidenisodiphenyloxäthylamin*, $C_{21}H_{19}NO$ (ERLENMEYER Darsteller) (C. **99**. II. 298), F. 134°. Aus A. Monoklin, 2,2505 : 1 : 2,1389, ac = 97° 52′. {100}, {001}, {101}, {10$\bar{1}$}, {011}, {010}. Oft hohl. Positive Doppelbrechung. — *Isodiphenyloxäthylamin*, $C_{14}H_{15}NO$ (ERLENMEYER Darsteller), F. 129—130°. Aus Methylalkohol. Monoklin, 3,3339 : 1 : 2,2396, ac = 104° 45′. {001}, {100}, {11$\bar{1}$}, {021}, {77$\bar{1}$}. Spaltbarkeit {010} unvollkommen. Positive Doppelbrechung. — *Isodiphenyloxäthylaminchlorhydrat* $C_{14}H_{16}ONCl$ (ERLENMEYER Darsteller), F. 211°. Aus verd. HCl. Triklin, 0,6925 : 1 : 0,9899, bc = 88° 16′, ac = 119° 42′, ab = 91° 14′. Dünntafelig. {001}, {010}, {100}, {110}, {0$\bar{1}$1}, {20$\bar{3}$}. Meist Zwillinge nach (001). Spaltbarkeit (010) wenig vollkommen. — *Krystallverbindung des vorigen Salzes mit Methylalkohol*, $C_{14}H_{16}ONCl + CH_3OH$. Rasch verwitternde, grofse, sechsseitige, monokline Tafeln nach (001) mit {100}, (ac = 78° 25′) und nicht bestimmbaren prismatischen Formen. Spaltbarkeit {100} ziemlich vollkommen, {110} unvollkommen. — *Diphenyloxäthylaminchlorhydrat*, $C_{14}H_{16}NOCl$. Die Lsg. erstarrt zu einer Gallerte, in der sich drei- oder sechsseitige Prismen bilden; diese zeigten die Flächen {$\bar{2}$11} u. {10$\bar{1}$} mit gerundeten Endflächen, Zwillingsbildung nach einer hexagonalen Pyramide zweiter Art mit Durchkreuzung unter 60°, danach a : c = 1 : 1,732. Negative Doppelbrechung. Bei längerem Stehen in der Mutterlauge oder beim Erwärmen Übergang in monokline, langgestreckte, scheinbar rechtwinklige Blättchen; zuweilen noch eine dritte, wahrscheinlich rhombische Modifikation. — *Diphenyloxäthylamin*, $C_{14}H_{15}NO$, F. 163°. Aus A. Monoklin, 2,1370 : 1 : 2,8933, ac = 105° 37′. {100}, {001}, {10$\bar{2}$}, {10$\bar{6}$}, {11$\bar{1}$}. — *Phenylacetylamidoximmtsäure*, $C_{17}H_{15}NO_3$ (C. **99**. II. 341), F. 186°. Aus A. Monoklin, 1,0428 : 1 : 0,6925, ac = 111° 57′. Durch {110} u. {001} rhomboederähnlich. Häufig Zwillinge

Digitized by Google

nach (001). — *Desylessigsäurehydroxylaceton*, $C_{16}H_{14}O_3$ (C. **98**. II. 804), F. 170°. Aus salzsaurer Lsg. Monoklin, 4,5713 : 1 : 4,8253, ac = 105° 52′. {100}, {001}, {10$\bar{1}$}, {101}, {11$\bar{1}$}. Spaltbarkeit (001) ziemlich vollkommen. Negative Doppelbrechung. — *Desylessigsäure (β-Phenylbenzoylpropionsäure)*, $C_{16}H_{14}O_3$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2586; **31**. 2231), F. 162°. Aus A. Tetragonal, a : c = 1 : 0,9374. {111}, oktaederähnlich. Spaltbarkeit (100) unvollkommen. Positive Doppelbrechung. (Liebig's Ann. 307. 122; zum Teil auch N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 53; Z. Krystall. **33**. 95—99 [mit Korrekturen des Vf.'s]. Ref. Groth.) Hazard.

Charles F. Mabery u. **D. M. Buck**, *Über die Kohlenwasserstoffe im schweren Texaspetroleum*. Durch die gewöhnliche Methode der Dest. lassen sich die Bestandteile des schweren Texaspetroleums nicht voneinander trennen. Es ist in rohem Zustand ein dickes, dunkles Öl vom D^{20}. 0,9500, das 0,94% Schwefel enthält und erst bei etwa 240° zu destillieren beginnt. Es wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck destilliert. Folgende Fraktionen wurden isoliert:

	Kp_{25}. Grade	D.	Brechungsindex	Molekulare Brechung
$C_{14}H_{28}$	125—130	0,8711	1,4713	62,39
$C_{15}H_{28}$	140—145	0,8788	1,4746	66,70
$C_{16}H_{30}$	160—165	0,8894	1,4672	69,40
$C_{17}H_{34}$	175—180	0,8966	1,4721	73,85
$C_{19}H_{36}$	195—200	0,9020	1,4928	84,70
$C_{21}H_{38}$	215—220	0,9163	1,4979	92,91
$C_{25}H_{46}$	270—275	0,9410	1,5152	111,00

(Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 553—56. Case School of applied Science.) Posner.

G. Grassi und **F. Schiavo-Leni**, *Einwirkung von Methylenchlorhydrin auf die aromatischen Amine*. Die Einw. von Methylenchlorhydrin auf Anilin liefert nicht, wie nach den Verss. von Knorr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2092) u. Otto (J. pr. Chem. [2] **44**. 17) zu erwarten war, das Oxmethylanilin, $C_6H_5NH \cdot CH_2OH$, vielmehr entsteht statt dessen unter Wasseraustritt die Base $C_6H_5N : CH_2$, anscheinend in ihrer tetrameren Form $C_{28}H_{28}N_4$. (Vgl. Bischoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3250; C. **99**. I. 428.) o-Toluidin giebt, in gleicher Weise behandelt, einen Körper $(CH_3 \cdot C_6H_6N)_4$. Die Platinsalze dieser Basen, $C_{28}H_{28}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ und $C_{32}H_{36}N_4 \cdot H_2PtCl_6$, verlieren, in ähnlicher Weise wie die Platinsalze heterocyklischer Basen, bei der Behandlung mit sd. W. vier, beim Erhitzen auf 110° zwei Mol. Salzsäure.

Experimenteller Teil. Zu einer Lsg. von 16 g Anilin in 100 ccm k. Bzl. fügt man allmählich eine gut abgekühlte Lsg. von 10 g Methylenchlorhydrin (siehe Grassi und Maselli, Gaz. chim. ital. **28**. II. 477; C. **99**. I. 412) in 100 ccm Bzl. Im Filtrat vom ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat fällt die *Base* $C_{28}H_{28}N_4$, all. in Chlf., swl. in Ä. und Lg., l. in verd. Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, in Form ihres Chlorhydrats aus. Rein ließ sich die Base nur als Platinsalz, $C_{28}H_{28}N_4 \cdot H_2PtCl_6$, gelber Nd., beim Hinzufügen einer wss.-alkoh. Lsg. der Chlorplatinsäure zu ihrer salzsauren Lsg. gewinnen. Dieses Platinsalz geht beim Erhitzen in einer bei 110° sd. $CaCl_2$-Lsg. in das Salz $C_{28}H_{28}N_4 \cdot PtCl_4$, hellgrüner Nd., u. bei der Behandlung mit sd. W., bis dieses nicht mehr sauer reagiert, in das Salz $C_{28}H_{26}N_4 \cdot PtCl_2$, dunkelgrüner Nd., über. — In ganz analoger Weise, wie Anilin, liefert o-Toluidin (30 g) mit Methylenchlorhydrin (21 g) in Bzl.-Lsg. (250 ccm) die *Base* $C_{32}H_{36}N_4$, deren Platinsalz $C_{32}H_{36}N_4 \cdot H_2PtCl_6$, amorphes, gelbes Pulver, bei 110° 2 Mol. HCl unter B. des Salzes $C_{32}H_{34}N_4 \cdot PtCl_4$, hellgrüner Nd., und bei Behandlung mit sd. W. 4 Mol. HCl unter B. des Salzes $C_{32}H_{34}N_4 \cdot PtCl_2$, dunkelgrüner Nd., verliert.

Digitized by Google

Vff. weisen darauf hin, daſs man den von ihnen beschriebenen Basen auch die Formeln $C_{14}H_{14}N_2$, resp. $C_{16}H_{18}N_2$ geben könnte. Man hätte dann anzunehmen, daſs bei der Einw. des Methylenchlorhydrins auf Anilin in erster Phase das Oxmethylanilin entsteht, und dieses dann sich unter Austritt von W. zu dem Körper $C_{14}H_{14}N_2$ kondensiert, der das bisher unbekannte Zwischenglied zwischen dem Methylenanilin, $C_6H_5N:CH_2$, und dem von Bischoff (l. c.) und anderen beschriebenen Trimethylentrianilin, $C_{21}H_{21}N_3$, bilden würde, entsprechend den Gleichungen:

$$C_6H_5NH_2 + Cl\cdot CH_2OH = HCl + C_6H_5NH\cdot CH_2OH;$$
$$2C_6H_5NH\cdot CH_2OH = 2H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_5.$$

(Gaz. chim. ital. **30**. II. 112—22. 7/9. [9/5.] Catania. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

Gabriel Bertrand, *Über die Oxydation des Erythrits durch das Sorbosebakterium. Darstellung von zwei neuen Zuckern: d-Erythrulose und d-Erythrit.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 681—86. 5/9. — C. **1900**. II. 32 u. 33.) Hesse.

J. Cavalier u. E. Prost, *Über einige Phosphorsäureester.* Zur Fortsetzung der früheren Arbeit von Cavalier (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 451; C. **1900**. I. 102) haben Vff. die Phosphorsäureester des n-Propyl-, Isopropyl- u. Isobutylalkohols dargestellt. Die neutralen Ester wurden durch Umsetzung von Trisilberphosphat mit Jodalkyl, die beiden sauren Ester durch Einw. von P_2O_5 auf den A. dargestellt. Letztere wurden auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Ba-Salze getrennt. — Propylester: *Tripropylphosphat*, $PO_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_3$, farblose Fl., Kp_{47}. 138°, Kp_{22}. 133,5°. — Bleisalz des *Dipropylphosphorsäureesters*, $[PO_4(C_3H_7)_2]_2Pb$, kleine Nadeln, F. 145 bis 147°, zers. bei 210° nach der Gleichung:

$$[PO_4(C_3H_7)]_2Pb = PO_4(C_3H_7)_3 + PO_4(C_3H_7)Pb.$$

Ba-Salz des *Monopropylphosphorsäureesters*, $PO_4(C_3H_7)Ba + 2H_2O$. 100 g W. lösen bei 20,5°: 8,08 Tle., bei 60°: 6,98 Tle., bei 85°: 3,87 Tle. — Isopropylester: *Triisopropylphosphat*, $PO_4[CH(CH_3)_2]_3$, angenehm riechende Fl. Kp_{28}. 136°, unl. in W., l. in A. u. Ä., schwer verseifbar durch Barytw. — Ba-Salz des *Monoisopropylphosphorsäureesters*, $PO_4(C_3H_7)Ba + 2H_2O$. Geringe Löslichkeit: 100 g W. lösen bei 16°: 3,52 Tle., bei 50°: 3,16 Tle. u. bei 80°: 1,70 Tle. des Salzes. — Isobutylester: *Triisobutylphosphat*, nicht unzers. im Vakuum destillierbar, unl. in W. — Pb-Salz des *Diisobutylphosphorsäureesters*, F. 169—170°, ll. in W. — Ba-Salz des *Monoisobutylphosphorsäureesters*, $PO_4[CH\cdot CH(CH_3)_2]Ba + 2H_2O$. 100 g W. lösen bei 24,5°: 5,65 Tle., bei 52°: 3,30 Tle. und bei 85°: 2,57 Tle. dieses Salzes.

Während Trimethyl- und Triäthylphosphat mit W. mischbar sind, ist das Tripropylphosphat unl. und das Triisobutylphosphat vollständig unl. in W. — Die Pb-Salze des Diesters, PO_4R_2H, aller fünf Alkohole sind in w. W. leichter l., als in k. W. — Die neutralen Ba-Salze des Monoesters, PO_4RBa, sind l. in W. Die Löslichkeit wird bei Temperaturerhöhung kleiner, mit Ausnahme beim Äthylester, bei welchem die Löslichkeit des Ba-Salzes bei 40° ihr Maximum erreicht. — Die Ba- u. Pb-Salze der Amylphosphate, $PO_4(C_5H_{11})_2H$ und $PO_4(C_5H_{11})H_2$, sind unl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 678—81. 5/9.) Hesse.

John Mac Crae und **T. S. Patterson**, *Acetyl- und Phenacetylderivate des Diäthyl-d-tartrats.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 370.) Die Vff. stellen den Einfluſs der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen in Kurven dar für das Monoacetyl-, Diacetyl-, Monophenacetyl- und Diphenacetylderivat des Diäthyl-d-tartrats; die beiden ersteren Verbb. haben einen positiven, die beiden letzteren einen negativen Temperaturkoeffizienten. Unter Mitberücksichtigung älterer

Digitized by Google

Beobachtungen an Verbb. mit gechlorten Acetylgruppen kommen die Vff. zu dem Resultat, daſs der Temperaturkoeffizient der acylierten Diäthyl-d-tartrate von den Acetylverbb., wo er beträchtlichen positiven Wert hat, durch die Monochloracetyl-, Dichloracetyl- und Trichloracetylverbb. herabsinkt u. bei den Phenacetylverbb. einen negativen Wert erhält. (J. Chem. Soc. London **77**. 1096—1110. September. Leeds. Yorkshire College.) PRAGER.

Wilhelm Vaubel, *Über die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure.* Vf. hat bei der aus der Sulfanilsäure erhältlichen Diazoamidoverb. zwei isomere Formen erhalten, die sich durch ihre Löslichkeit und sonstiges Verhalten unterscheiden. 40 g sulfanilsaures Natrium, in W. gel., werden mit 50 ccm einer 25%igen HCl versetzt, nach Zufügen von Eis zur Hälfte diazotiert, 50 g krystallisiertes Natriumacetat, nach einiger Zeit u. wiederholtem Umrühren 100 g NaCl und 50 ccm HCl zugegeben. Bei längerem Rühren in Ggw. von Eis scheidet sich die Diazoamidoverb. in dicken, käsigen Flocken von Krystallnadeln aus. Bei 10 bis 14° geht diese swl. Form in eine ll. über, welche sich nur durch Zusatz von sehr viel Eg. als gelbbrauner Nd. abscheidet. Beim Trocknen auf dem Wasserbade geht die swl. Form unter Entw. von etwas Stickstoff in die Amidoazoverb. über, die ll. Form bleibt unverändert. Die Schwerlöslichkeit der ersten Form spricht für die Formel $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N(H) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

Der ll. Form spricht Vf. folgende Formel:

$$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N(H) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \quad \text{oder} \quad HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N(H) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$$

zu (vgl. WALTHER, J. pr. Chem. **51**. 528; C. **95**. II. 98). (Z. f. angew. Ch. **1900**. 762—63. 31/7. Darmstadt. Technische Hochschule.) WOY.

R. C. Severin, *Kondensationsprodukte des Dichlorphtalsäureanhydrids mit Diäthylanilin.* Das zur Anwendung gelangende *Diäthylanilin* wurde durch Erhitzen mit Eg. vom beigemengten Äthylanilin und Anilin getrennt. Letztere beiden Basen geben dabei leicht Acetylderivate. — Durch Einw. von Diäthylanilin auf Dichlorphtalsäureanhydrid in Ggw. von CS_2 und $AlCl_3$ entsteht nach der Gleichung:

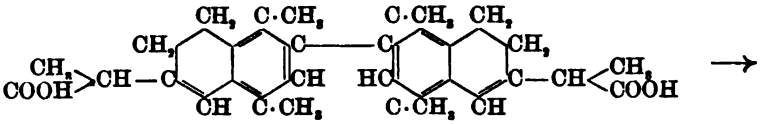
$$C_6H_2Cl_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O + HC_6H_4N(C_2H_5)_2 = COOH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$$

die *Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoësäure*, glänzende Blättchen, F. 185°. — Das gemischte *Anhydrid der Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoësäure und Essigsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, bildet sich wie das entsprechende Anhydrid der Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure (C. **1900**. I. 814); weiſse Blättchen, F. 130°. — *Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoësäuremethylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, feine Nadeln, welche Krystallbenzol enthalten, F. 152°, schwer verseifbar durch W. — *Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoësäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, gelbe Nadeln, F. 145°, swl. in A., zl. in Bzl. — Über die Reduktionsprodd. dieser S. ist schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1405; C. **1900**. II. 102) berichtet worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 686 bis 693. 5/9.) HESSE.

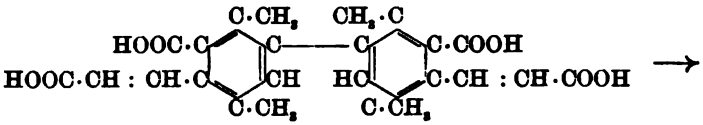
G. Grassi und **G. Tormarchio**, *Über die Bis-p-dimethyl-o-carbocinnamyl- und Bisdimethylphtalsäure, erhalten bei der Oxydation der Bisdihydrosantinsäure.* In Fortsetzung früherer Verss. haben Vff. nach den Angaben von GRASSI (Gaz. chim. ital. **23**. 58) zunächst *Santonon* in die *Bisdihydrosantinsäure* verwandelt und diese,

Digitized by Google

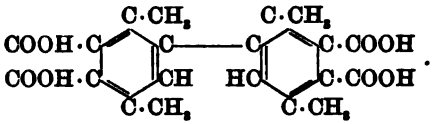
in alkal. Lsg., mit 4%ig. Kaliumpermanganat behandelt. Das Oxydationsprodukt erwies sich als ein Gemisch von zwei SS., die sich leicht mittels ihrer Bariumsalze trennen ließen und als *Bis-p-dimethyl-o-carbocinnamylsäure*, $C_{24}H_{22}O_8$ (Bariumsalz, $C_{24}H_{18}O_8Ba_2$, l. in W., und Silbersalz, $C_{24}H_{16}O_8Ag_4$, unl. in W.), resp. als *Bis-p-dimethylphtalsäure*, $C_{20}H_{18}O_8$ (Bariumsalz, $C_{20}H_{14}O_8Ba_2$, unl. in W.), erkannt wurden. Die Oxydation der Bisdihydrosantinsäure verläuft danach entsprechend dem Schema:



Bisdihydrosantinsäure.



Bis-p-dimethyl-o-carbocinnamylsäure.



Bis-p-dimethylphtalsäure.

(Gaz. chim. ital. **30**. II. 122—27. 7/9. [9/5.] Catania. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Siegfried Ruhemann u. **Fred Beddow**, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe.* II. Teil: *Einwirkung von Phenolen auf Phenylpropiolsäureester und Acetylendicarbonsäureester.* Im I. Teil der Unters. (J. Chem. Soc. London **77**. 984; C. **1900**. II. 630) wurden u. a. der β-Phenoxyzimmtsäureester u. β-p-Kresoxyzimmtsäureester beschrieben. Diese beiden Verbb. werden zunächst als Öle erhalten, bei längerem Stehen gehen sie in farblose, gegen 70° schmelzende Krystalle über. Nach Ansicht der Vff. erklärt sich dieser Übergang durch sterische Umwandlung aus der Form I. in II.:

Bei der Einw. von Phenolaten auf Acetylendicarbonsäureester sollte man zunächst die Entstehung von Derivaten der Oxymaleïnsäure erwarten. Es bilden sich indessen bei dieser Rk. Oxyfumarsäurederivate, identisch mit den Verbb., welche aus Chlorfumarsäureester und Phenolaten erhalten werden. Destilliert man Phenoxy- oder m-Kresoxyfumarsäure im Vakuum, so werden diese Verbb. teilweise zers., teilweise aber in die Maleïnsäureform umgelagert; auf diese Weise wurden Phenoxymaleïnsäure und m-Kresoxymaleïnsäure dargestellt. Im Gegensatz zu ihren gelb gefärbten Isomeren sind sie farblos u. geben unl. krystallinische Ndd. mit Pb-Acetat.

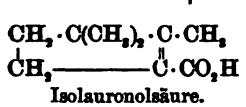
β-m-Kresoxyzimmtsäure, $C_{16}H_{14}O_3$. Blättchen, F. 126° (unter Zers.); wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. Liefert beim Erhitzen Kresoxystyrol. — *Äthylester*, $C_{18}H_{18}O_3$. Öl. Kp_{12}. 217°. — *m-Kresoxystyrol*, $C_{15}H_{14}O$. Öl. Kp_{12}. 167—168°. D^{22}_{22}. 1,0484. — *Phenoxyfumarsäure*, $C_{10}H_8O_5$. Gelbe Platten. F. 215° (unter Zers.). — *Diäthylester*, $C_{14}H_{16}O_5$. Öl. Kp_{14}. 183—184°. D^{26}_{26}. 1,1274. — *Phenoxyfumarsäureamid*

Digitized by Google

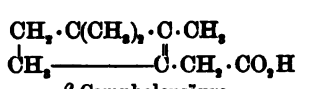
$C_{10}H_{10}O_2N_2$. Prismen aus W. F. 235°. — *Phenoxymaleïnsäure*, $C_{10}H_8O_5$. Farblose Nadeln. F. 168°. — *o-Kresoxyfumarsäure*, $C_{11}H_{10}O_5$. Gelbe Krystalle. F. 222° (unter Zers.). — *Diäthylester*, $C_{15}H_{18}O_5$. Öl. Kp_{14}. 184—185°. D^{26}_{26}. 1,1137. — *m-Kresoxyfumarsäure*, $C_{11}H_{10}O_5$. Gelbe Nadeln. F. 240° (unter Zers.). — *Diäthylester*, $C_{15}H_{18}O_5$. Kp_{14}. 192°. D^{26}_{26}. 1,1115. — *m-Kresoxymaleïnsäure*, $C_{11}H_{10}O_5$. Farblose Nadeln. F. gegen 208°. — *p-Kresoxyfumarsäurediäthylester*, $C_{15}H_{18}O_5$. Kp_{11}. 191—192°. D^{26}_{26}. 1,1132. (J. Chem. Soc. London **77**. 1119—25. September. Cambridge. Gonville and Cajus College.) PRAGER.

G. **Blanc**, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid.* Nach Feststellung der Konstitution der Isolauronolsäure hat Vf. die bei der Darst. dieser S. entstehenden Nebenprodd. untersucht (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 27; C. **1900**. I. 199). Obwohl die diesbezügliche Prioritätsreklamation von PERKIN (vgl. LEES u. PERKIN, Proceedings Chem. Soc. **16**. 18; C. **1900**. I. 545) nicht berechtigt ist, wird Vf. die Weiterbearbeitung dieser Nebenprodd. PERKIN überlassen. Diese Unters. der Nebenprodd ist zwar für die Konstitution der Camphersäure von untergeordneter Bedeutung, da die neben der Isolauronolsäure entstehenden SS. $C_9H_{16}O_2$ nur Umlagerungsprodd. der Isolauronolsäure sind. Die von PERKIN (l. c.) bewiesene Identität der einen dieser S. mit Hexahydroxylylsäure ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der vom Vf. festgestellten Konstitutionsformel der Isolauronolsäure. — Die zweite ungesättigte Säure $C_9H_{16}O_2$ ist wahrscheinlich ein Gemenge von Hexahydroxylylsäure mit der cis-trans-Isomeren. — Die von PERKIN isolierte S. $C_{11}H_{16}O_3$, F. 255°, hat Vf. bei seinen Unterss. nicht gefunden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 693—95. 5/9. Paris. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

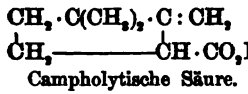
G. **Blanc**, *Über die campholytische Säure und die Isolauronolsäure.* Nach WALKER (J. Chem. Soc. London **67**. 374; C. **95**. I. 960) und NOYES (Amer. Chem. J. 17. 423; C. **95**. II. 299) sollen die campholytische S. und die Isolauronolsäure stereoisomer sein. Man könnte aber auch aus verschiedenen Gründen annehmen, daſs die campholytische S. zur α-Campholensäure in derselben Beziehung stände, wie die Isolauronolsäure zur β-Campholensäure:



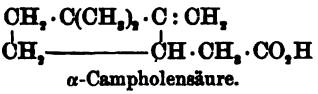
Isolauronolsäure.



β-Campholensäure.



Campholytische Säure.



α-Campholensäure.

Diese Annahme schien durch die Unterss. von FÖRSTER (J. Chem. Soc. London **75**. 1141; C. **99**. II. 1119; **1900**. I. 199) bestätigt zu werden, welcher darlegte, daſs das durch Erhitzen der Verb. $C_{10}H_{14}BrNO$ mit NaOH entstehende Nitril das Nitril der campholytischen S. sei. Vf. hat dieses Nitril nach den Angaben von FÖRSTER dargestellt und mit Na u. A. reduziert. Es entstand dabei eine ungesättigte Base, welche sich als identisch mit *α-Aminocampholen* (vgl. BLAISE u. BLANC, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 973; C. **99**. II. 385; **1900**. I. 126) erwies. Die vom Vf. angenommenen Beziehungen schienen also bestätigt zu sein. Durch die Arbeit von WALKER (J. Chem. Soc. London **77**. 374; C. **1900**. I. 770. 1027) ist es dagegen sehr wahrscheinlich geworden, daſs die *campholytische Säure* und die *Isolauronolsäure* stereoisomer sind. Der wirkliche Beweis dafür lieſs sich durch Oxydation der campholytischen S. mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu Isolauronolsäure erbringen. Diesen Beweis wird gewiſs WALKER liefern. — Die dem Nitril von FÖRSTER entsprechende

Digitized by Google

S. $C_9H_{12}\cdot CO_2H$ mufs dagegen als die wirkliche niedere homologe S. der *α*-Campholensäure betrachtet werden und hat die in obiger Zusammenstellung der camholytischen S. zugeschriebene Konstitution. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 695—701. 5/9. Paris. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

Ernst Erdmann, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.* Weitere Fortsetzung des Prioritätsstreites über das Vorkommen des *Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl* (vgl. C. **1900**. I. 1032 u. 1134). (Z. f. angew. Ch. **1900**. 813.) ARENDT.

Heinrich Walbaum, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.* Erwiderung des Vf.'s auf vorst. Ref. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 937.) ARENDT.

Eugen Aweng, *Die wasserlöslichen, wirksamen Glucoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber.* Vf. hat schon früher nachgewiesen, dafs obige Drogen 2 Gruppen wirksamer Bestandteile, die in W. ll. primären Glucoside und die in W. wl. sekundären Glucoside enthalten; dieselben werden durch 70% Weingeist aus der Droge völlig gewonnen. Aus der *Frangularinde* lassen sich beide Gruppen in dieser Weise erhalten. Das Extrakt, welches nach dem Verjagen des A. verbleibt, wird mit k. W. behandelt, worin sich nur die primären Glucoside l. Nimmt man das Extrakt mit verd. NH_3 auf, säuert die Lsg. mit Essigsäure wenig an, so scheiden sich die sekundären Glucoside grofsflockig ab und lassen sich leicht abfiltrieren, andererseits gehen die wl. gewordenen Glucoside wieder in den l. Zustand über und befinden sich im Filtrat. Letzteres enthält die *Frangulasäure* KUBLY's. Diese läfst sich aus einem Gemisch von gleichen Teilen Bzl. und absol. A. krystallisiert gewinnen; bei längerem Erhitzen ihrer wss. Lsg. wird die S. unl., aber wieder l., sobald man sie in NH_3 l. und mit Essigsäure ausfällt. Während die fremden Körper, die neben Frangulasäure im wss. Perkolat der Rinde enthalten sind und sich in der roten S. KUBLY's befinden, durch Barytw. gefällt werden, bringt letzteres in der wss. Lsg. der S. keinen Nd. hervor. Die S. rötet blaues Lackmuspapier, selbst wenn man sie mit absol. A. mehrmals fällt u. auswäscht. Die reine S. KUBLY's ist schon ein sekundäres Glucosid. Bei der Hydrolyse der Frangulasäure bildet sich neben Zucker Frangularhamnetin, dessen konz. alkal. Lsg. gelbrot, in Verd. goldgelb ist, und wahrscheinlich ein Spaltungsprod. des Rhamnetins vorstellt. — Die sekundären Glucoside der Frangularinde geben an Bzl. Emodin, Chrysophansäure u. Frangulin ab. Mit absol. A. gemischtes Bzl. nimmt noch ein in Bzl. unl., beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Emodin lieferndes Glucosid auf. Der in Bzl. und in Bzl.-A.-Gemisch unl. Anteil der sekundären Glucoside l. sich in Natronlauge mit violetter Farbe u. entspricht dem vom Vf. beschriebenen Eisenemodin.

Sagrada. Die aus der Droge durch 70% A. ausgezogenen, aus dem Abdampfrückstand mit NH_3 aufgenommenen und mit Essigsäure abgeschiedenen, sekundären Glucoside sind noch nicht untersucht. Das Filtrat enthält zwei Glucoside: l. Frangulasäure und ein bei der Hydrolyse Emodin lieferndes Glucosid. Beide Glucoside lassen sich durch 96%ig. A. trennen. Von Baryt wird das *Emodinglucosid* aus seiner wss. Lsg. fast vollständig gefällt, ebenso von Gelatinelsg. und Formalin.

Rhabarber. Die sekundären Glucoside werden hier von den primären ebenso wie bei Sagrada, getrennt. Auch bei dieser Droge sind bisher vom Vf. nur die primären Glucoside untersucht worden. Das Filtrat enthält die gleichen Verbb. wie das bei Sagrada gewonnene. Frangulasäure (aus allen drei Drogen) liefert mit NH_3 gelbe, Emodinglucosid (aus Sagrada und Rhabarber) feurig himbeerrote Lsgg. Die Formalinfällung dürfte sich wohl zum mkr. Nachweis des Sitzes der Glucoside in dem Rhabarberrhizom eignen. Rhapontik lieferte dem Vf. die gleichen Glucoside wie Rhabarber. — Das Emodinglucosid soll wirksamer sein, wie Frangulasäure, da

Digitized by Google

auch für die Wertbestimmung des Rhabarbers besonders in Betracht kommt. Da die sekundären Glucoside des Rhabarbers in h. W. zum Teil l. sind, beim Abkühlen sich wieder abscheiden, so soll man die Rhabarberinfusa h. kolieren. (Apoth.-Ztg. 15. 537—38.) PROSKAUER.

R. Paternò, *Über die Konstitution der Usninsäure.* Die vorliegende Veröffentlichung ist veranlaßt durch die Arbeiten von O. WIDMANN (LIEBIG's Ann. **310**. 230. 365; C. **1900**. I. 424. 864), da die von diesem Forscher aufgestellten Formeln nicht im Einklang stehen mit den Beobachtungen des Vf.'s. Nach einer ausführlichen historischen Einleitung polemisiert Vf. gegen die Einwendungen, welche HESSE gegen seine früheren Arbeiten gemacht hat. HESSE habe Behauptungen zu widerlegen gesucht, die Vf. nie aufgestellt habe. Gegenüber WIDMANN giebt Vf. einen Irrtum einerseits zu, da er übersehen habe, daß der Usninsäure optisches Drehungsvermögen zukommt. — Durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine Lsg. von Usninsäure in verd. KOH entsteht das *Benzoylderivat der Usninsäure*, $C_{18}H_{15}O_7 \cdot C_7H_5O$, oder $C_{18}H_{16}O_8 \cdot (C_7H_5O)_2$, orangegelbe, monokline Prismen (MILLOSEVICH) aus Essigester, F. 218—220°, Aus usninsaurem Kalium u. Hydroxylaminchlorhydrat erhält Vf. das *Oxim*, $C_{18}H_{15}NO_6$, F. 215—220° (226—228°) aus sd. A. Aus Usninsäure u. Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. erhält Vf. bei mehrstündigem Erwärmen ein *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{22}N_2O_6$?, oder $C_{24}H_{20}N_2O_5$?, F. 194—195° (170°). Beide letztgenannte Verbb. entstehen nach Vf. aus Usninsäure durch Ausscheidung von 2 Mol. W. Die Angaben von WIDMANN über Oxime und Phenylhydrazone der Usninsäuren weichen wesentlich von den Beobachtungen des Vf.'s ab. Wird Decarbousneïn mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat gekocht, so entsteht das *Diacetylderivat der Decarbousninsäure*, Prismen, F. 130°, aus Bzl., woraus Vf. schließt, daß die Usninsäure ein Acetyl enthalten muß. *Usnolsäure* entsteht durch Einw. von H_2SO_4 in der Wärme nicht nur aus Usninsäure, sondern auch aus Decarbousneïn. Zum Schlusse diskutiert Vf. die Basizität der Usninsäure und des Decarbousneïns und kommt zu der Meinung, daß die Formeln von WIDMANN aus vielen Gründen nicht annehmbar seien. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 119—32. 19/8.; Gaz. chim. ital. **30**. II. 97—112.) FROMM.

J. M. Collie und **B. D. Steele**, *Über Perjodide von substituierten Oxoniumderivaten.* Die Vff. haben gefunden, daß die sauerstoffhaltigen Verbb. vom Typus des Dimethylpyrons, welche mit Säuren Salze zu bilden vermögen, auch Perjodide liefern; diese zeigen bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Perjodiden der Pyridinbasen. Man erhält sie durch Zusatz einer Lsg. von Jod in Jodwasserstoffsäure zu einer essigsauren Lsg. der Pyronverbindung.

Durch Einw. von Jod auf das Na- oder Ba-Salz des Dimethylpyrons erhielten die Vff. eine Verb. $C_7H_7O_2J$, aus welcher das Jod beim Erwärmen mit NaOH nicht abgespalten wird, und deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. — *Dimethylpyronperjodid*, $(C_7H_8O_2)_2 \cdot HJ \cdot J_2$. Orangefarbene Krystalle. F. 112—114°. Verliert an der Luft Jod; wird durch W. zersetzt. — *Tetramethylpyronperjodid*, $(C_9H_{12}O_2)_2 \cdot HJ \cdot J_2$. Olivbraune, glänzende Krystalle aus Eg. F. 126—128°. Wird durch W. zersetzt. — *Verbindung* $C_7H_7O_2J$. Nadeln aus A. F. 110—111°; l. in Essigsäure, A., Ä., Chlf. Die Verb. ist in Alkalien ohne Zers. l., wird aber durch SS. zersetzt. (J. Chem. Soc. London **77**. 1114—18. Septbr. Pharmaceutical Soc. of Great Britain.) PRAGER.

Emile Leroy, *Thermochemische Untersuchungen über die hauptsächlichen Opiumalkaloide.* Die Arbeit ist eine Zusammenstellung einer Reihe von Einzelverbb. des Vf.'s, über welche bereits berichtet worden ist (vgl. C. **99**. I. 1244; II. 479; **1900**. I. 302. 661). Nachzutragen ist folgendes über das *Verhalten der Opiumalkaloide gegen Farbreagenzien*: Nach der Neutralisationswärme durch gel. HCl kann man die untersuchten Alkaloide in folgende Reihenfolge bringen:

Digitized by Google

	Feste wasserfreie Base			Feste wasserfreie Base	
	Gel. HCl u. gel. Salz	Gasförm. HCl u. festes Salz		Gel. HCl u. gel. Salz	Gasförm. HCl u. festes Salz
Codeïn . .	9,27	29,74	Papaverin .	4,15	26,48
Morphin .	7,18	27,97	Narkotin . .	2,33	21,72
Thebaïn .	6,93	24,31	Narceïn . .	1,58	21,52

Die Bildungswärmen der festen Chlorhydrate zeigen also dieselbe Reihenfolge, wie die Neutralisationswärmen mit Ausnahme beim Thebaïn und Papaverin. Wahrscheinlich erleidet das Thebaïnchlorhydrat beim Trocknen eine Veränderung. Aber die durch die thermische Bestimmung gemessene Energie der sechs Basen fällt von der relativ starken Base Codeïn bis zur sehr schwachen Base Narceïn. Vf. hat daher die Einw. der Basen auf Farbreagenzien studiert, um durch die thermochemischen Angaben annähernd festzustellen, bis zu welchen Grenzen diese Farbreagenzien anwendbar sind. Die mit Phenolphtaleïn, Helianthin u. Lackmus angestellten Unterss. ergeben zunächst das Resultat, daſs die Rkk. durchaus verschieden verlaufen, wenn A. und wenn W. als Lösungsmittel angewandt wird. Während z. B. eine wss. Codeïnlsg. Phenolphtaleïn rötet, ist eine alkoh. Lsg. ohne Einw. Vf. erklärt diese verschiedenen Rkk. der Lsgg. auf Grund der weit stärker dissociierenden Einw. des W. — Die weiteren Unterss. ergeben das Resultat, daſs die Einw. der Basen auf die Farbreagenzien von ihrer Stärke abhängig ist, welche durch die Bildungswärme der Salze gemessen werden kann. Phenolphtaleïn ist nur bei denjenigen Basen empfindlich, deren Chlorhydrat unter Entw. von 29—30 Cal. gebildet werden. Lackmus zeigt die basischen Funktionen an, wenn die Bildungswärme des Chlorhydrats ca. 27 Cal. beträgt. Helianthin wird bei Einw. von viel schwächeren Basen gelb. Unter Anwendung von Helianthin u. Blau C4B kann das Nebeneinandervorkommen einer basischen und einer sauren Funktion im Narceïn nachgewiesen werden.

Die in den früheren Arbeiten des Vf.'s mitgeteilten Unterss. werden noch durch folgende Mitteilungen über *Mekoninsäure* ergänzt. Die Mekoninsäure krystallisiert in tafelförmigen Krystallen von der Zus. $C_7H_4O_7 \cdot 3H_2O$. Verbrennungswärme des Hydrats: 1937,7 Cal. für 1 g; molekulare Verbrennungswärme: 492,2 Cal. (konst. Vol.) und 490,8 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme des Hydrats: +307,4 Cal., der wasserfreien S.: +299,9 Cal.

Name	Formel	Bildungswärme aus den Elementen	Verbrennungswärme bei konstantem Druck
Morphin	$C_{17}H_{19}O_3N$	+108,2 Cal.	2150,4 Cal.
Codeïn	$C_{18}H_{21}O_3N$	+ 92,2 „	2329,9 „
Thebaïn	$C_{19}H_{21}O_3N$	+ 74,6 „	2441,8 „
Papaverin	$C_{20}H_{21}O_4N$	+131,9 „	2478,8 „
Narkotin	$C_{22}H_{23}O_7N$	+223,5 „	2644,8 „
Narceïn	$C_{23}H_{27}O_8N$	+302,2 „	2798,4 „
Mekonin	$C_{10}H_{10}O_4$	+151,6 „	1136,5 „
Opiansäure	$C_{10}H_{10}O_5$	+197,7 „	1090,4 „
Opiansäuremethylester . . .	$C_{11}H_{12}O_5$	+190,4 „	1261,0 „
ψ-Opiansäuremethylester . . .	$C_{11}H_{12}O_5$	+189,0 „	1262,4 „
Hemipinsäure	$C_{10}H_{10}O_6$	+263,5 „	1024.6 „
Mekoninsäure	$C_7H_4O_7$	+299,9 „	498,3 „

Die thermochemischen Unterss. des Vf.'s haben die bisher zwischen den Opium-

Digitized by Google

alkaloiden als bestehend angenommenen Verhältnisse bestätigt. Die Messung der Neutralisationswärme des Morphins gegen SS. hat ergeben, daſs diese SS. sich gegen Morphin wie gegen Alkalien verhalten. Die Alkaloide der Morphingruppen sind mit Ausnahme des Thebaïns relativ starke Basen. Papaverin, Narkotin und Narcein, welche man mit Isochinolin vergleichen kann, sind schwache Basen. In der zweiten Tabelle sind die thermochemischen Daten der untersuchten Verbb., welche teilweise von den früher (l. c.) gemachten Angaben abweichen, zusammengestellt.

Auſserdem sind in der Arbeit noch folgende, früher (l. c.) nicht gebrachte Eigenschaften der untersuchten Körper mitgeteilt: *Codeïnhydrat*, $C_{18}H_{21}O_3N + H_2O$, F. 154—155°. — *Thebaïn*, $C_{19}H_{21}O_3N$, F. 192—193°. — *Papaverin*, $C_{20}H_{21}O_4N$, kleine Prismen, F. 146—147°. — *Narkotin*, $C_{22}H_{23}O_7N$, kleine Prismen, F. 175—176°. — *Narcein* bildet Hydrate mit 1, 2 u. 3 Mol. H_2O. — *Mekonin*, $C_{10}H_{10}O_4$, hat F. 102°. — *Opidinsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$, feine Nadeln, F. 145°. K-Salz, $C_{10}H_9O_5K + 2^1/_2 H_2O$. — *Hemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, F. 174—175°, bildet ein Hydrat mit 2 Mol. H_2O. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 87—144. September.) HESSE.

Physiologische Chemie.

J. **Behrens**, *Vorkommen des Vanillins in der Vanille.* Der in der nicht riechenden, erntereifen Vanillefrucht erst nach der weiteren Behandlung auftretende Geruch entsteht wahrscheinlich erst nach dem Absterben der Fruchtzellen durch Spaltung eines Vanillin erzeugenden Glykosids. In Ermangelung frischer Früchte untersuchte Vf. frische Blätter der Vanille und fand, daſs die ursprünglich nicht riechenden Blätter in Breiform, sowie auch der filtrierte wss. Blattauszug nach zweistündigem Erhitzen auf 100° mit verd. Schwefel- oder Salzsäure deutlichen Vanillegeruch erlangten. Vf. hält das Vorhandensein eines Vanilleglykosids in den Blättern und Früchten u. die Spaltung desselben durch ein Enzym bei der natürlichen Behandlung für sehr wahrscheinlich. Auch die gebräuchliche Präparation der Vanille widerspricht nicht dieser Annahme. Die Auffindung des Enzyms in der Handelsvanille gelang freilich nicht, doch weist Vf. auf die zahlreichen Analogien von Enzymwirkung bei der Entstehung von Riechstoffen im Pflanzenreich hin und hofft, daſs durch weitere hierauf bezügliche Forschungen eine rationelle Behandlungsweise der Vanille angebahnt werden wird. (Der Tropenpflanzer **1899**. 299. Karlsruhe; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 547—49. 28/8. Ref. Beythien.) MACH.

Leon Marchlewski und **C. A. Schunck**, *Bemerkungen über die Chemie des Chlorophylls.* (J. Chem. Soc. London **77**. 1060—94. — C. **1900**. II. 343.) PRAGER.

Ernst Fricke, *Zinkhaltige Pflanzen.* Gelegentlich eines Prozesses in der Nähe von Ramsbeck-Westphalen hat Vf. früher beobachtet, daſs auf einer Wiese, die der Überflutung mit zinkhaltigen Abwässern ausgesetzt war, eine der Arabis Halleri sehr ähnliche Crucifere üppig gedieh und reichlich Zink enthielt. Die gleiche Pflanze hat Vf. neuerdings bei Bockwiese und Lautenthal im Oberharz auf bekannt zinkhaltigem Boden gefunden. Die sand- und wasserfreie Pflanzensubstanz enthielt bei 1,3% Asche 0,94% ZnO. Die genannte Pflanze scheint demnach zu den Zinkpflanzen zu gehören. (Z. öffent. Ch. **6**. 292. 15/8. [11/8.] Hagen i. W.) WOY.

Jean Friedel, *Wirkung des Druckes auf die Assimilation des Chlorophylls.* Der Einfluſs der unterhalb einer Atmosphäre liegenden Drucke auf die Assimilationsthätigkeit des Chlorophylls äuſsert sich nach den Versa. des Vf.'s, die an frischen Blättern verschiedener Pflanzen und in einer nach Godlewski als Optimum zu betrachtenden Luftmischung (10 Teile Kohlensäure zu 100 Luft) angestellt wurden,

Digitized by Google

darin, daſs die Intensität der Assimilation bei allen untersuchten Pflanzen in verhältnismäſsig gleicher, anscheinend gesetzmäſsiger Weise mit dem Druck abnimmt, während das Verhältnis des freigewordenen Sauerstoffs zur absorbierten Kohlensäure auch bei stark vermindertem Druck (bis zu $^1/_4$ Atmosphäre) sehr annähernd 1:1 bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 477—79.) MACH.

Rudolf Höber, *Über die Hydroxylionen des Blutes.* Um eine Kenntnis der Alkaleszenz des Blutes zu erlangen, genügt es nicht, die Alkaleszenz zu titrieren, denn die in Betracht kommende Alkalezenz wird durch den Gehalt an Hydroxylionen bedingt, der durch Titration nicht zu ermitteln ist. Zur Bestimmung der Alkaleszenz bedient sich Vf. der elektrochemischen Methode. Bei der Berechnung der Alkaleszenz aus der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette für Hydroxylionen wurden wegen des unregelmäſsigen Verhaltens der zur Messung benutzten Sauerstoffelektroden falsche Werte erhalten, während die Wasserstoffelektroden sich zur Messung der Blutalkaleszenz brauchbar erwiesen. So wurde die molekulare Konzentration der Hydroxylionen in definiertem Rinderblut ungefähr gleich $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ gefunden. (PFLÜGER's Arch. **81**. 522—39. Zürich. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

A. Panormow, *Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Columbinin (die krystallisierte Eiweiſssubstanz aus Taubeneiern).* Das Eiweiſs von Taubeneiern wird mit H_2SO_4 neutralisiert und in einen Kolben, welcher festes $(NH_4)_2SO_4$ enthält, gebracht. Ist letzteres fast aufgel., so wird filtriert. Ein Drittel des Nd. bleibt ungel., und soll über diese Substanz Mitteilung demnächst erfolgen. Das Filtrat wird bei Zimmertemperatur eingeengt. Es schieden sich Nadeln aus, welche abfiltriert und in gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. fünf Monate lang aufbewahrt wurden. Die Krystalle wurden dann mit $^2/_3$ gesättigter Ammoniumsulfatlsg. gewaschen, wobei sich der gröſste Teil löste. Beim Einengen dieser Waschlsg. fielen in mehreren Fraktionen wiederum die Nadeln aus. Aus der Mutterlauge wurden kugelförmige Aggregate gewonnen. Die beiden Formen sind jedoch identisch. $[\alpha]_D$ der Nadeln $= -31{,}7°$. $[\alpha]_D$ der amorphen Substanz $= -30{,}1°$. Die durch Dialyse über 0,1%ig. HCl gewonnenen HCl-Derivate zeigen ebenfalls dieselbe Zus. Werden sie 40 Min. lang im Einschmelzrohr bei 100° erwärmt, so zeigen beide eine schwache Rosafärbung, u. $[\alpha]_D$ für das Derivat des krystallisierten Columbinins ist $= -45{,}2°$, $[\alpha]_D$ für das des amorphen $= -46{,}5°$.

Die Zus. der beiden HCl-Derivate wird durch Erhitzen nicht verändert u. entspricht der Formel $C_{254}H_{415}N_{56}S_2O_{96} \cdot 5\,HCl$. HBr giebt die Verb. $C_{254}H_{415}N_{56}S_2O_{96} \cdot 4\,HBr$. Eine gesättigte wss. Lsg. von krystallisiertem Columbinin wird 3 Tage über H_2O dialysiert, die filtrierte Lsg. mit HBr angesäuert, bis Tropäolin 00 sich färbt, und die Verb. mit A. + Ä. gefällt u. bei 100° im H-Strome getrocknet. — Sowohl durch einstündiges Erwärmen bei 100° im Einschluſsrohr, als durch Fällen mit A. + Ä., als auch durch Verdunsten wird aus einer wss. Columbininlsg. ein und dasselbe Prod., $C_{254}H_{415}N_{56}S_2O_{96}$, erhalten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 385 bis 390. 13/8. [16/5.] Kasan. Physiol. Univ.-Lab.) DAUGE.

J. H. Long, *Über gewisse Besonderheiten im Harn von Vegetariern.* Vf. hat vor kurzem (s. S. 402) eine Reihe von Analysen normaler Harne mitgeteilt, besonders mit Hinsicht auf die Beziehung zwischen kupferreduzierender Kraft zur Kreatinin- und Harnsäuremenge. Jetzt folgen solche von Harnen streng vegetarisch lebender Menschen. Die reduzierende Kraft erscheint um etwa 20% höher, doch sind die Harne überhaupt viel konzentrierter, so daſs das Reduktionsvermögen im Verhältnis zur Konzentration sogar niedriger ist, als bei normalem Urin. Besonders niedrig ist die Ausscheidung von Kreatinin. Da die Nahrung frei von Kreatin- und Kreatinin war, zeigt das regelmäſsige Vorkommen von durchschnittlich 909,8 mg Kreatinin im

Digitized by Google

Liter, daſs dasselbe durch Umsetzung von anderen Proteïden entsteht. Die Geringfügigkeit der Menge rührt vielleicht nur davon her, daſs die Versuchspersonen nur wenig Muskelarbeit verrichteten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 592—95. 20/6. Chikago. Northwestern University.) POSNER.

An. Medwedew, *Über die oxydativen Leistungen der tierischen Gewebe. Zweite Mitteilung* (vgl. PFLÜGER's Arch. **74**. 193; C. **99**. I. 849). Während durch die Autodigestion der Gewebsauszüge deren oxydatives Vermögen nicht geschwächt wird, wird es bei Ggw. von Salicylaldehyd verhältnismäſsig rasch erschöpft. Die Geschwindigkeit, mit der die Oxydation des Salicylaldehyds durch das hypothetische Oxydationsferment geschieht, ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des Aldehyds proportional und der Konzentration des Ferments gerade proportional. Die Oxydation des Salicylaldehyds bei Gew. des Oxydationsferments ist eine Folge der Dissociation des Salicylaldehyds, welche jedenfalls in folgender Weise geschieht:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COH} \rightleftarrows C_6H_4{<}^{O}_{COH} + H.$$

Daher hängt die Geschwindigkeit der Oxydation des Salicylaldehyds von dem Grade der Dissociation nach dem Typus der Ionisation der SS. ab und ist der Zahl der ionisierten Moleküle gerade proportional. Die Hydroxylgruppe des Salicylaldehyds oder deren Wasserstoffion übt eine hemmende Wirkung auf das Reaktionsvermögen der Formylgruppe; das Oxydationsferment beseitigt oder schwächt diesen hemmenden Einfluſs. (PFLÜGER's Arch. **81**. 540—73. Odessa. Physiol. Lab. d. Neurussischen Univ.) SIEGFRIED.

H. Friedenthal, *Über die Permeabilität der Darmwandung für Substanzen von hohem Molekulargewicht.* I. Der Durchtritt von Neutralfett durch die Darmwandung. HOFBAUER (PFLÜGER's Arch. **81**. 263; C. **1900**. II. 488) sucht den Durchtritt von Neutralfetten durch die Darmwand zu beweisen, indem er zeigt, daſs mit Alkanna rot gefärbte Fette zusammen mit dem Farbstoff in das Zottenstroma aufgenommen werden. Dieser Vers. beweist nur, daſs die Neutralfette im Darme nicht vollständig in Seifen verwandelt werden, denn ein Gemenge von Seifen und freien Fettsäuren löst Alkanna ebenfalls mit roter Farbe.

Nachschrift. PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **81** 375; C. **1900**. II. 639) bestreitet ebenfalls die Beweiskraft des Versuches HOFBAUER's, indem er angiebt, daſs Glycerin, Seife und Galle Alkanna löst. Hiergegen bemerkt Vf., daſs Seifen bei Abwesenheit freier Fettsäuren Alkanna nicht auflösen. Alkal. Galle löst Alkanna mit blauer Farbe, während Rotfärbung der Galle mit Alkanna das Vorhandensein freier Gallensäure beweist. (Zentr.-Bl. f. Physiol. **14** 258—61. 18/8. [9/8.] Berlin. Speziell physiol. Abhlg. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Richard Meissner, *Über das Auftreten und Verschwinden des Glykogens in der Hefezelle.* Nach WORTMANN (Landw. Jahrbb. **21**. 901; C. **93**. I. 216) wird bei der Vergärung von Most durch einige Heferassen eine gröſsere Menge von CO_2 gebildet, als nach der Theorie sich hätte entwickeln sollen; dies traf für solche Hefen namentlich zu, die eine lang dauernde Gärthätigkeit besaſsen. WORTMANN brachte diese Erscheinung schon damals mit dem Glykogengehalt der Hefen in Verb. Diese und ähnliche Beobachtungen veranlaſsten WORTMANN, den Vf. mit der Entscheidung der Fragen zu betrauen: 1. wann die ersten Spuren von Glykogen in den Hefezellen wahrnehmbar sind, — 2. wann der Maximalgehalt an Glykogen in den Zellen eintritt, und 3. wann das letztere wieder aus den Zellen zu verschwinden beginnt.

Digitized by Google

Über das Auftreten und Verschwinden des Glykogens hat bereits H. Will (Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. 1892. 1088) Angaben gemacht, denen zufolge in den ersten Stadien der Hefeentw. Glykogen in den Zellen nicht auftritt. Die Hefezelle ist aber nach ihm am Schlusse der Hauptgärung, nachdem sie ihre lebhafte Thätigkeit eingestellt hat und in ein gewisses Ruhestadium eingetreten ist, reich an Glykogen. Es wird von der Hefe bei günstiger Ernährung in großen Mengen (nach Laurent betrug dasselbe 32,6% des Trockengewichtes der Hefe) als Reservestoff angehäuft, in der gleichen Weise, wie von höheren Pflanzen die Stärke. P. Lindner's Angaben decken sich mit denen Will's über das Auftreten und Verschwinden des Glykogens. Eine gelegentliche Beobachtung Wortmann's ergab ferner, daſs unter Umständen Weinhefe, die sich im gärenden Zustande befand, mit Jod nicht die bekannte Glykogenrk., sondern nur Gelbfärbung zeigte.

Für seine Unterss. zog Vf. 28 reingezüchtete Weinhefenrassen heran. Um die Glykogenrk. zu erhalten, muſs man, worauf auch Will (l. c. 1088) bereits hinwies, darauf achten, daſs durch die Jodlsg. die Zelle getötet wird; das Plasma muſs erst für Jod durchlässig sein, ehe die Glykogenrk. eintreten kann. Wendet man eine stark verd. Jodjodkaliumlsg. an, so erhält man eben nur eine Gelbfärbung der sprossenden Hefezellen, obwohl in denselben Glykogen enthalten ist. Vf. benutzt daher als Reagens eine Lsg. von 20 g Jodkalium u. 7 g Jod in 100 ccm destilliertem W. Damit erhielt er schnell und scharf die Glykogenrk. in den sprossenden Hefezellen, und zwar bei allen 28 untersuchten Weinheferassen.

Bei der Aussaat der Hefen in Most ergab es sich, daſs bei sämtlichen 28 Heferassen, die am 4. Tage der Gärung bereits in Ruhe übergegangenen, weniger Zellen sich schneller und intensiver braun färbten, als die zahlreichen Zellen im gärenden Zustand in derselben Zeit. Damit ist die Beobachtung Will's bestätigt. Das Glykogen fand sich nicht, worauf schon Will u. Lindner hinwiesen, in gleichmäſsiger Verteilung, sondern reichlich an bestimmten Stellen des plasmatischen Inhaltes der Zellen. Dann war zwischen den untersuchten Rassen der Unterschied zu bemerken, daſs die Zellen im gärenden Zustande bei einigen Rassen noch Vakuolen enthalten, während die Zellen anderer Rassen das typische Bild von gärenden Hefezellen darbieten. In dem letzteren Falle erscheint der Inhalt der Zellen homogen, zeigt keine Vakuolen und besitzt in ausgeprägtem Maſse das eigentümliche stahlblauseidenglänzende Aussehen. Es gehören zur letzteren Gruppe Rassen, deren Zellen durch Jod erst gelb und nach einiger Zeit braun gefärbt werden, und auch ferner solche, bei denen die Braunfärbung der Zellen fast gleichzeitig mit der Gelbfärbung auftritt. (Schluſs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 517—25. 27/8. Geisenheim. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat.) Proskauer.

Fr. Reinitzer, *Über die Eignung der Huminsubstanzen zur Ernährung von Pilzen.* Unter dem Namen „Humusbestandteile des Bodens“ faſst man vielfach eine groſse Menge durchaus heterogener, organischer Substanzen zusammen, wie sie durch das stetige Absterben von Pflanzen und Tieren in den Boden gelangen. Vf. schlägt für die Gesamtheit der organischen Stoffe im Boden den Ausdruck „Mull“ vor. Daſs darunter viele, wie Cellulose u. andere Kohlehydrate, organische N-Verbb. ein mehr oder minder gutes Nährmaterial für Mikroben abgeben, ist klar. Anders verhalten sich die eigentlichen braunen Huminsubstanzen, welche Hoppe-Seyler auf Grund seiner Studien für beständig hält. Vf. laugte seine Humusstoffe aus Garten-, Wald-, Wiesenerde durch NH_3 aus. Bei Luftinfektion wuchs auf dem so erhaltenen Humus der gemeine Pinselschimmel. Wurden dem Humus die Kohlehydrate entzogen, so blieb die M. steril, selbst wenn sie mit natürlichem, pilzhaltigem Boden infiziert worden war. Eine 10%ige Gelatine, die mit gereinigter Humuslsg. bis zur Braunfärbung in dünner Schicht versetzt war, lieſs die Entw. von Schimmelpilzen

Digitized by Google

zu. Dafs übrigens der reine Humus nicht durchaus unangreifbar ist für Penicillium, folgt aus dem Gedeihen des Pilzes auf einer Zuckerlsg., die als einzige N-Quelle Kaliumhumat enthielt. Die stets N-haltigen Humussubstanzen des Bodens sind also nur als C-Quelle unverwertbar, nicht aber als N-Quelle. (Bot. Ztg. **58**. 59—73; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **6**. 585—86. 27/8. Referent: BEHRENS-Karlsruhe.)

PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Über den Einfluſs der Bakterien auf die Knochenmehlzersetzung* (unter Mitwirkung von **F. Duchacek** und **J. Pitra**). Den Gegenstand der Unters. bildet der Prozeſs der Zers. des Knochenmehles durch Bakterien. Zu diesem Zwecke wählte Vf. den Bac. megaterium, fluoresc. liquef., proteus vulg., butyricus HÜPPE, mycoides u. mesentericus vulgatus. Das feingesiebte Knochenmehl wurde mit einer K_2SO_4, $MgCl_2$ und $FeSO_4$ enthaltenden Nährlsg. gemischt und dieses Gemenge mit den Mikroben geimpft. Die Bestimmung des N in seinen verschiedenen Formen (Amid-, Diamino- und Monaminostickstoff) geschah nach dem von HAUSSMANN (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 95; C. **99**. I. 989) angegebenen Verfahren. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Infiziert mit:	Amido-N	Diamino-N	Monamino-N	Differenz
Nicht infiziert	4,23%	28,72%	61,51%	—5,44
Bac. megatherium	61,04 „	20,48 „	14,05 „	—4,43
„ fluoresc. liq.	22,60 „	56,80 „	15,40 „	—5,20
„ proteus vulg.	43,57 „	29,62 „	26,54 „	+1,78
„ butyricus HÜPPE	45,85 „	14,42 „	35,57 „	+4,16
„ mycoides	62,15 „	8,62 „	25,09 „	—4,14
„ mesentericus vulg.	63,02 „	40,96 „	nicht konstat.	+3,98

Die Differenz zwischen der Summe der einzelnen Formen und des gesamten N dürften wohl noch auf Mängel des Verf. zurückzuführen sein. Zugleich wurde die Menge der in Lsg. gegangenen Phosphorsäure festgestellt. Alle diese Ergebnisse zeigten, dafs die Thätigkeit der Bakterien bei Auflösung des P_2O_5 und N aus dem Knochenmehl eine übereinstimmende ist, und dafs auch hier der Bac. megatherium, mycoides und mesentericus in dieser Hinsicht besonders intensiv thätig waren. Es scheint, dafs das Calciumphosphat gemeinsam mit dem CaF_2 in den Knochen in Form organischer Verbb. vorkommt, und dafs erst durch die Zers. der organischen Materie die Moll. des Phosphats den chemischen Agenzien zugänglicher werden.

Die durch einzelne Mikrobengattungen hervorgerufenen hydrolytischen Prozesse weisen also eine vollkommene Übereinstimmung nicht nur hinsichtlich der Energie in der Transformation des Gelatinestickstoffs in den Amidstickstoff auf, sondern auch hinsichtlich der Auflösung von P_2O_5.

Die weiteren, im Glashause aufgeführten Versa. zeigen nun, in welchem Grade der Einfluſs der einzelnen Mikrobengattungen auf die Zers. des in den Boden gebrachten Knochenmehles und hierdurch auf die Pflanzenproduktion zu Tage tritt. (Schluſs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 526—35. 27/8. Landw. physiol. Vers.-Stat. Prag.)

PROSKAUER.

Mary Engle Pennington u. **George C. Küsel**, *Experimentelle Studie über die gasentwickelnde Kraft des Bacillus coli communis unter verschiedenen Bedingungen der Umgebung.* Vf. unterwirft die durch den Bacillus coli communis auf verschiedenen Medien entwickelten Gase der chemischen Untersuchung. Der hierfür benutzte App. ist im Original abgebildet. Es wurde gefunden CO_2, Wasserstoff, Methan und Stickstoff in wechselnden Verhältnissen. Das Verhältnis der Gase zu einander steht im bestimmten Verhältnis zur Dauer der Einw. Kohlendioxyd entsteht hauptsächlich

Digitized by Google

am Anfang, während die reduzierenden Gase in den späteren Stadien entwickelt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 556—67. Lab. of Hygiene. Univ. of Pennsylvania.) POSNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Anna Massee u. **Bertha Stoutjesdijk**, *Über die Mengen von Ammoniaksalzen und flüchtigen Säuren, welche in Laboratoriumsdämpfen enthalten sind.* Vff. fanden, daſs auch in einer durch gleichzeitiges Verdampfen von Ammoniak u. flüchtigen SS. künstlich erzeugten schlechten, fast undurchsichtigen Laboratoriumsluft nur äuſserst geringe Mengen von Ammoniaksalzen enthalten sind. Sie fanden in 5 l Luft 0,04 g NH_3 u. 0,07 g HCl. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 206—8. Juli.) MUHLERT.

E. Derennes, *Über die Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Reinigung von Brunnen, welche Kohlensäure enthalten.* Vf. empfiehlt die Anwendung von Natriumsuperoxyd zu diesem Zwecke, weil dadurch die CO_2 absorbiert u. durch ein gleiches Volum O ersetzt wird, so daſs die Luft wieder ihre normale Zus. erhält. Das Rettungsmaterial der Feuerwehrleute sollte Natriumsuperoxyd enthalten (vergl. DEGREZ und BALTHAZARD, S. 685). (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 456. [20/8.*].) HESSE.

C. G. Baert, *Milchsterilisation.* Um Milch zu sterilisieren, ist praktisch nur die Methode des Erhitzens anwendbar. Ein völliges Abtöten aller in der Milch vorkommenden Bakterienformen wird erst erreicht durch ¾-stündiges Erhitzen auf 110°. Dabei leidet jedoch der Geschmack der Milch schon sehr. Es geschieht daher das Pasteurisieren gewöhnlich nur bei ca. 80°, die Sterilisation ist dabei aber ziemlich unvollkommen. Neuerdings wird vielfach die fraktionierte Sterilisation angewendet. Derselben liegt folgende Überlegung zu Grunde: Erhitzt man die Milch kurze Zeit auf 70—80°, so gehen sehr bald alle vegetativen Bakterienformen zu Grunde. Läſst man nun erkalten, so werden sich die Sporen zu vegetativen Formen entwickeln. Dieselben tötet man nach einiger Zeit wieder durch Erhitzen ab und wiederholt das Verf. eventuell noch einige Male. Voraussetzung zu einer völligen Wirkung ist dabei allerdings, daſs die in der Milch vorkommenden verschiedenen Sporen ungefähr die gleiche Zeit zu ihrer Entw. brauchen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 193—206. Juli.) MUHLERT.

C. G. Baert, *Milchsterilisation.* (Schluſs von vorst. Ref.) Durch eine groſse Reihe von Verss. beweist Vf., daſs auch die fraktionierte Sterilisation nur unvollkommene Resultate giebt. Die Sporen vom Bacillus mesentericus ruber, welcher häufig in der Milch vorkömmt, werden erst durch siebenstündiges Erhitzen auf 100° völlig abgetötet. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 233—45. August.) MUHLERT.

A. Reinsch, *Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April 1899 bis 31. März 1900.* Untersucht wurden 2656 Gegenstände. Unter 924 Proben von Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln u. Gebrauchsgegenständen wurden 182 Proben = 19,7% beanstandet. *Bier.* Eine Anzahl Braun- und Malzbiere wurden auf künstliche Süſsstoffe geprüft, solche aber nicht gefunden. Ein *Doppelmalzbier*, welches auf den Etiquetten als sehr extraktreich und als Stärkungsmittel für Schwache u. Rekonvaleszenten empfohlen wurde, hatte 1,80% A., 3,35% Extrakt, 6,94% Stammwürze, war somit nichts als sogen. Doppelbraunbier. Es erfolgte Verurteilung zu 100 Mark Strafe, da der Bezeichnung Doppelmalzbier unter gleichzeitigem Hinweis auf den angeblichen Extraktreichtum als zur Täuschung geeignet erachtet wurde. — *Ingwertafelbier* war ein aromatisches gewöhnliches Braunbier mit 1,16% A. — *Brauselimonade und Selterswasser.* Von 18 Proben Brauselimonade

Digitized by Google

waren 8 mit Zucker, 10 mit Saccharin bereitet. Vf. spricht sich für eine völlig klare Deklaration eines Zusatzes künstlicher Süfsstoffe aus, welche statt Bezeichnungen wie „Monnet, Zuckerin", die Angabe mit „künstlichem Süfsstoff bereitet" enthalten müfste. In 5 Fällen wurde der Verkauf von Brauselimonade, bei denen der stattgehabte Saccharinzusatz überhaupt nicht kenntlich gemacht war, mit Geldstrafen von 5—40 Mark bestraft. — *Butter und Margarine.* Die Fälschung von Butter durch Fremdfette nimmt zu. In 4 Fällen war Margarine als Butter verkauft worden, in 17 Fällen waren der Butter Fremdfette zugesetzt worden. Zehn dieser Proben gaben sofort die Sesamölrk., die anderen sieben jedoch nicht. Neuerdings sollen an Stelle von Margarine gelb gefärbtes Schweineschmalz oder reines Oleomargarin als Fälschungsmittel für Butter verwendet werden. Vf. hält die positiv ausgefallene Sesamölrk. für einen genügenden Beweis, dafs ein sesamölhaltiges Fremdfett, nämlich Margarine, zugesetzt worden ist. Bei Anwesenheit Salzsäure rötender Butterfarbstoffe kann die SOLTSIEN'sche Zinnchlorürrk. zum Nachweis von Sesamöl mit Erfolg herangezogen werden. 41 Margarineproben gaben zu Ausstellungen keine Veranlassung, $^2/_3$ derselben enthielten geringe Mengen Borsäure, was nach einem Urteil des Altonaer Schöffengerichts als Verfälschung nicht zu betrachten ist. — Von 393 *Milch*proben waren 83 Proben = 21,1% zu beanstanden, 21 Proben konnten nur als verdächtig bezeichnet werden. Durch die D. des Serums wurden Proben mit 3,5% Fett als stark gewässert erwiesen. — 8 *Wurst*proben waren wegen künstlicher Färbung der Wurstmasse zu beanstanden, 3 Proben, bei denen nur die Wursthaut gefärbt worden war, dagegen nicht. Die meisten Teerfarbstoffe können durch Auskochen der Wurst mit 80%ig. A. am Rückflufskühler extrahiert werden, in 2 Fällen gelang dies nicht, der betr. Farbstoff war unl. in W. u. Glycerin, dagegen l. in h. wss. 5%ig. Natriumsalicylatlsg. Aus dieser Lsg. wurde die Salicylsäure nach Ansäuern mit HCl durch Ä. ausgeschüttelt, worauf der Farbstoff durch einen gebeizten Wollfaden ausfärbbar war. — *3 Marmeladen* waren mit Teerfarbstoffen aufgefärbt und mit Stärkesirup hergestellt, letzteres auch ein Himbeersaft und Johannisbeersaft. Verschiedene Fruchtsäfte waren reine Kunstprodukte. Eine Probe *Cardamom* enthielt erhebliche Mengen Ingwerstärke. — Zwei Proben *Muskatblüte* enthielten die wertlose Bombaymacis. Eine Probe *Kakao* enthielt 10,37% Holzfaser und bestand aus ungefähr gleichen Teilen Kakaopulver u. -schalen. Eine Glasurmasse hatte 4,45% Rohfaser, 44,35% Fett mit der Jodzahl 37,28, der Refraktion 45,9° bei 40° C. und der Verseifungszahl 205,2. Die Masse war ein Gemisch von Kakaoabfällen, Kakaobutter, Kokosbutter und Haselnufsmasse.

Ein Mittel gegen Schwindsucht war eine gezuckerte, schwache Abkochung von Brustthee. Ein Haarfärbemittel bestand aus Schwefel, Glycerin und Bleizucker.

Ein nicht unerheblicher Teil der Thätigkeit des Amtes bestand in der täglichen bakteriologischen Kontrolle der städtischen Wasserwerke. Seit Einführung der ständigen Kontrolle jedes einzelnen Filters und Beseitigung verschiedener, durch diese bakteriologischen Unterss. aufgedeckter Mängel des Filterwerkes ist Altona von Typhusepidemien, die namentlich in früheren Wintern auftraten, verschont geblieben.

Im Jahresdurchschnitt hatten die zur Gasfabrikation benutzten Kohlen 4,64% Asche, 2,20% Feuchtigkeit, 32,46% flüchtige Bestandteile und 67,54% Koksausbeute. Das produzierte Leuchtgas hatte: 52,88 Volumprozente H, 2,95 Volumproz. schwere Kohlenwasserstoffe, 8,10 Volumproz. CO, 2,61 Volumproz. CO_2, 1,10 Volumproz. O, 32,38 Volumproz. CH_4 und N; NH_3 und H_2S waren nicht vorhanden. (Bericht vom Vf.) Woy.

Digitized by Google

Agrikulturchemie.

G. Rogóyski, *Konservierung und relativer Wert des Stalldüngerstickstoffs.* Von den geprüften Konservierungsmitteln verringerte eine Mischung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure (Abfallprodukt) den N-Verlust wesentlich, hemmte aber wahrscheinlich die Gärprozesse beim Lagern des Düngers. Ätzkalk erwies sich als brauchbar; die N-Verluste waren um so geringer, je weniger der Dünger der Sonne ausgesetzt war, ein Bedecken mit Erde schützt nicht gegen die Wirkung der Besonnung. Erde allein verminderte den N-Verlust nur sehr wenig. Vegetationsverss. bestätigten diese Beobachtungen. Durch die Konservierungsmittel, am meisten durch Erde, wurde ein Zuwachs an unlösl. N-Verbb. (nach STUTZER als Eiweifs bestimmt) hervorgerufen, der aber bei den Vegetationsverss. nur für die Erde von Einfluss war. Der schwer assimilierbare Kot- und Strohstickstoff bleibt wahrscheinlich nach längerem Lagern unverändert. Wirksam für die Pflanzen ist nur der Harn-N, auf dessen Erhaltung es bei der Konservierung hauptsächlich ankommt. Bei der Mischung des Stalldüngers mit Erde war auch ein Teil des Harn-N in schwer assimilierbare Verbb. übergeführt. Aus den Verss. ergaben sich noch einige Gesetzmäfsigkeiten für den N-Gehalt der ober- und unterirdischen Teile in bezug auf Ertrag an oberirdischen Teilen und auf die Menge des düngenden assimilierbaren N sowie für den Wasserverbrauch, der im umgekehrten Verhältnis zur Gewichtseinheit der produzierten M. stand. (Inaug.-Dissert. 1899. Wien; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 29. 523—25. 28/8. Ref. SCHENKE.) MACH.

E. Wollny, *Düngungsversuche mit grünen und abgestorbenen Pflanzen und Pflanzenteilen.* 1. Gründüngung. Die ausgedehnten Verss. des Vf.'s über diesen Gegenstand ergaben, dafs die durch die Gründüngung erreichte Ertragssteigerung nicht infolge von Beschattung des Bodens, sondern infolge der Zuführung von Pflanzenstoffen eintritt und von der angewandten Düngungspflanze, dem Boden, dem Klima und der Witterung abhängig ist. Auf Humus- und N-armem Boden wurden durch Leguminosen die höchsten Erträge erzielt. Bei gutem, N-reichem Boden ist die Wirkung der Leguminosen nicht gröfser wie die der anderen Pflanzen. Die Unterbringung am Standort wirkt nicht so intensiv, aber nachhaltiger wie die der von anderswo geernteten Pflanzen auf Brachland. Die günstige Wirkung der Gründüngung ist teils der Anreicherung des Bodens an humusbildenden Substanzen, bezw. an mineralischen Nährstoffen, teils der dadurch erreichten stärkeren Absorptionskraft für Nährstoffe (besonders salpetersaurer Salze) zuzuschreiben. Für die zweckmäfsige Ausführung der Gründüngung werden noch eine Anzahl praktischer Fingerzeige gegeben. 2. Düngung mit Stroh. Über den Düngewert verschiedener Stroharten (Roggen, Raps, Erbsen und Bohnen) stellte Vf. mit Sommer- und Winterroggen, die nach einander gebaut wurden, Verss. an, die erkennen liefsen, dafs durch Strohdüngung eine immerhin beachtenswerte Ertragssteigerung erreicht werden kann, und dafs die Wirkung des Erbsen u. Bohnenstrohes schneller eintritt (daher diese besser erst im Frühjahr unterzubringen sind), aber nicht so nachhaltig wirkt wie Roggen- und Rapsstroh. 3. Düngung mit Torf. Die hierauf bezüglichen Verss. zeigten meistens eine günstige Wirkung des Torfes (Niederungstorf) auf den Ertrag der verschiedenen Feldfrüchte. Die Wärme- u. Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens werden entschieden günstig beeinflufst. Die Düngewirkung, die durch besondere Verss. und in Vergleich mit Roggenstroh geprüft wurde, war wohl infolge der langsamen Zersetzbarkeit des Torfes und des reichen Humusgehaltes des benutzten Bodens eine ziemlich geringfügige und weit geringer als die des Strohes. 4. Die Wirkung der Ernterückstände ergab sich aus einer Versuchsreihe, bei der nach einer Vorfrucht

Digitized by Google

Winterroggen einmal wie das andere Mal ohne die Rückstände der Vorfrucht angebaut wurde. Die Produktionskraft des Bodens wurde durch die Beseitigung der Ernterückstände wesentlich vermindert u. andererseits am meisten durch die Pflanzenreste von Kleearten (also perennierenden Pflanzen) gesteigert, weniger durch die von Wurzel- u. Knollenfrüchten, am wenigsten durch die der Leguminosen u. Getreidearten. (Vierteljahrsschrift des Bayr. Landwirtschaftsrats **1897**. 3. u. 4. Heft; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 509—23. 28/8. Ref. v. Wülknitz.) Mach.

G. S. Fraps, *Die Verdaulichkeit einiger nicht stickstoffhaltiger Bestandteile gewisser Futtermittel.* Vf. bestimmt die Verdaulichkeit verschiedener Klassen von Nährstoffen. Bezüglich der Zuckerarten zeigt sich, dafs dieselben in der Regel vollkommen verdaut werden. Ausserdem wird der Zuckergehalt verschiedener Heuarten und anderer Futtermittel festgestellt. Ferner wird der Gehalt an Pentosanen und deren Verdaulichkeit bestimmt. Letztere variiert von 53 bis zu 95%. Bezüglich der Rohfaser zeigt sich, dafs dieselbe manchmal weiter verdaut wird, als die stickstofffreien Extraktstoffe. Vielleicht wird sie unter Einwirkung von Mikroorganismen unter B. flüchtiger und gasförmiger Produkte zerlegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**, 543 bis 552. Mai. North Carolina Agricultural Experiment Station.) Posner.

Paul Hoppe, *Zur Frage des Wertes der Melasse als Futtermittel.* Unter Bezugnahme auf die einschlägige Litteratur bespricht Vf. eingehend das Wesen u. die Zus. der Melasse u. der Melassefuttermittel, ferner die bis jetzt mit der Melassefütterung gemachten Erfahrungen u. den Einfluss derselben auf Milchsekretion u. Beschaffenheit der Milch. Die sich mitunter direkt widersprechenden Resultate der hierauf bezüglichen Forschungen veranlafsten Vf., durch Fütterungsverss. an Milchkühen einen Beitrag zu der Frage des wirklichen Futterwertes der Melasse zu liefern und zugleich den Einfluss der Melasse hinsichtlich der Bekömmlichkeit, der Milchsekretion sowie der Beschaffenheit und Zus. der Milch zu studieren.

Die Ergebnisse seiner Verss., deren Anordnung und Ausführung ausführlich beschrieben werden, führen ihn zu folgenden Schlufsfolgerungen: Der Erfolg der Melassefütterung hängt im wesentlichen von der Beschaffenheit der für sich oder in Form von Mischungen verfütterten Melasse ab. Von der Verwendung saurer Melassen ist dringend abzuraten. Die zu den Verss. benutzte sehr salzreiche Melasse wurde auch in hohen Gaben gern genommen u. hatte keinen ungünstigen Einfluss auf die Verdauung. Die sonst beobachtete abführende Wirkung ist weniger auf die Salze als auf die vorhandenen Saccharate (Zuckerkali) zurückzuführen. Eine Zunahme des Lebendgewichts wurde nur bei einer tragenden Kuh beobachtet, dagegen erhöhte sich in allen Fällen die Milchsekretion, was wohl der Hauptsache nach der wahrscheinlich durch die Amidosubstanzen ausgeübten Reizwirkung der Melasse zuzuschreiben ist. Der Fettgehalt der Milch erniedrigte sich unbedeutend, nur bei reichlicher Melassefütterung etwas mehr (bis zu $^1/_2$ %). Der N-Gehalt zeigte keine wesentlichen Änderungen. Die frische Milch besafs etwas höhere Acidität u. säuerte auch etwas schneller. Geschmack der Milch und der Butter, Beschaffenheit und Verhalten des Rahms wurden nicht beeinflusst. Die Bekömmlichkeit der Melasse scheint besser zu sein, wenn sie in der Form der Melasseschnitzel gegeben wird, die überhaupt ein vorzüglicher Ersatz für Futterrüben sind und sehr vorteilhaft auf Milch- u. Fleischproduktion wirken. Aus den Rentabilitätsberechnungen geht hervor, dafs bei den vorliegenden Verss. hinsichtlich der Milchmenge besonders die reichliche Melassefütterung rentabel war, hinsichtlich der erzielten Fettmenge aber nur bei sehr milchreichen Tieren. (Z. Ver. Rübenzucker-Ind. **1900**. 713—62. Leipzig. Landw. Univ.-Inst.) Mach.

H. L. O. Winberg, *Fütterungsversuche mit Bend-Or-Kuchen.* Nach dem Verf. von Rehnström werden von der Aktiengesellschaft Bend-Or aus Magermilch, die

Digitized by Google

nach Abscheidung des Caseïns durch Lab eingetrocknet u. darnach wieder mit dem Caseïn und mit Hafermehl vermischt wird, Kuchen hergestellt, deren Futterwert durch Fütterungsverss. an Milchkühen zu erforschen gesucht wurde. Die teils als Ersatz für Weizenkleie u. Schrot, teils als Zulage zu einem Grundfutter gereichten Bend-Or-Kuchen wirken nach den gewonnenen Resultaten mehr auf die Fleisch- als auf die Milchproduktion, können in normaler Futtermischung zum Teil Weizenkleie und Schrot für denselben Geldwert ersetzen, machen sich als Mastfutter gut bezahlt und haben keinen Einfluſs auf den prozentischen Fettgehalt der Milch. (Kgl. landtbruks akademiens handlingar och tidskrift **1899**. 251—59. Stockholm. Landw. Institut Alnarp; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 527—29. 28/8. Ref. SEBELIEN.) MACH.

V. Henriques und **C. Hansen**, *Fettbildung im Tierkörper bei intensiver Fettfütterung.* 1. Die direkte Ablagerung des Nahrungsfettes im Körper. Von zwei dreimonatlichen Ferkeln erhielt das eine neben steigenden Mengen Gerstenschrot zuerst 2 Monate Kokosöl und darauf 3 Monate Leinöl, das andere umgekehrt zuerst Leinöl und dann Kokosöl. Das Öl wurde in Form von Emulsion gegeben. Durch mehrfaches Herausschneiden kleiner Speckstücke (5—10 g) aus dem Rücken und durch Unters. des hieraus gewonnenen Fettes gelang es, die Veränderungen des Körperfettes während der Verss. zu verfolgen. Bei Kokosöl sank die Jodzahl von ursprünglich 70,3 auf 57,5, bezw. von 109,2 auf 69,7, der Brechungsindex von 60,5 auf 56,9, bezw. von 66,7 auf 59,8; das Fett war von weit festerer Konsistenz, bei Leinölfütterung stieg dagegen die Jodzahl von ursprünglich 70,9 auf 109,2, bezw. von 57,5 auf 100,3, der Brechungsindex von 60,8 auf 66,7, bezw. von 56,9 auf 65,4; das Fett war sehr weich und hatte Leinölgeruch, auch konnten reichliche Mengen *Sativinsäure* (Oxyleinölsäure) nachgewiesen werden. 2. Der Einfluſs intensiver Fettfütterung auf das Fett der Milch. Zwei Milchkühe erhielten ein aus Heu, Gerstenmehl und entfettetem Leinsamenmehl bestehendes Grundfutter und danach eine Zulage von Leinölemulsion (gewöhnliche Ölmenge 0,5 kg). Die Milchmengen, sowie der Fettgehalt der Milch unterlag bedeutenden Schwankungen, doch scheint durch das Leinöl im Anfang eine bedeutende Steigerung der Milchmenge einzutreten, die später langsam abnimmt. Eine vergröſserte Ölzulage bewirkte keine weitere Erhöhung, bei einer Gabe von 1 kg traten Freſsunlust u. Krankheitserscheinungen auf, desgleichen bei Verfütterung von 1 kg Kokosöl. Die Unters. des Butterfettes von 5 zu 5 Tagen ergab bei der Ölfütterung ein starkes Fallen der WOLLNY'schen Zahl für flüchtige Fettsäuren (von ca. 24—26 auf 16,4 und 12,5) und ein bedeutendes Steigen der Jodzahl (von ca. 33 auf ca. 58, einmal sogar auf 70,4), der Refraktometerzahl und des F. — Sativinsäure konnte im Butterfett nur in Spuren nachgewiesen werden. Mit der Annahme SOXHLET's, daſs das Körperfett durch das Nahrungsfett in die Milch hinübergeschoben wird, steht das Verhältnis der Jodzahlen im Widerspruch. Bei einem Vers. mit einer dritten Kuh, durch unzureichende Ernährung einen Übergang von Körperfett in die Milch zu veranlassen, wurde zu einem knappen Grundfutter $^1/_8$ kg Vaselinöl gegeben. Der Nachweis des Vaselins in der Milch war nicht möglich, und außerdem hörte die Kuh auf zu fressen. Die Inanition bewirkte ebenfalls eine Steigerung der Jodzahl, aber ein Fallen des F., und lieſs die WOLLNY'sche Zahl fast unverändert, was nach den Vff. durch den Übertritt von der Hauptsache nach flüssigen Bestandteilen des Körperfettes in die Milch zu erklären ist. Auch bei Zuführung groſser Fettmengen durch die Nahrung wird das Fett durch den Organismus umgewandelt, wobei eine groſse Menge Oleïn u. wenig schwer schmelzbares Fett (Stearin?) entsteht. Trocknende Öle werden in nicht trocknende umgewandelt. (44de Beretning fra den kgl. Veterinaer- u. Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsög. Kopenhagen. **1899**. 1—36; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 529—34. 28/8. Ref. SEBELIEN.) MACH.

Digitized by Google

Analytische Chemie.

Hugo Mastbaum, *Das Olacidimeter.* Zur Bestimmung der freien S. im Olivenöl hat Vf. für den Gebrauch der Ölinteressenten einen App. zusammengestellt, der in einem verschließbaren Kasten die zur Titration mit NaOH nötigen Utensilien in handlicher Form vereinigt enthält und durch Dr. PETERS & ROST in Berlin hergestellt wird. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 936—37. 11/9.) WOY.

Alfred C. Chapman u. **H. E. Burgess**, *Ein erprobter Absorptionsapparat zur Untersuchung von ätherischen Ölen.* *A* (Fig. 29) ist ein Gefäß von etwa 250 ccm Inhalt, ist unten tubuliert und wird durch den Quetschhahn *f* vom Trichter *e* abgeschlossen. *B* faßt von der Einschnürung *d* bis zum Nullpunkt der Skala *c* genau 25 ccm. Die obersten 5 ccm sind in $^1/_{10}$ ccm geteilt. *B* ist genau auf *A* aufgeschliffen. Bei der Unters. wurden genau 25 ccm der zu prüfenden Fl. in *A* hinein gemessen, hier mit der passenden Ausschüttelungsfl. ausgeschüttelt, welche durch *f* abgelassen und erneuert werden kann. Ist die Ausschüttelung beendet, wird *B* aufgesetzt, mit Hilfe des Kühlmantels die frühere Temperatur der Fl. wieder hergestellt, durch Einlaufenlassen von W. durch *e*, die zu prüfende Fl. nach *B* gedrückt und an der Skala die Volumenabnahme abgelesen. Der App. ist durch C. E. MÜLLER & Co. 148. High Holborn. London W. C., zu beziehen. (The Analyst **25**. 197—99. August. [4/4.*].) WOY.

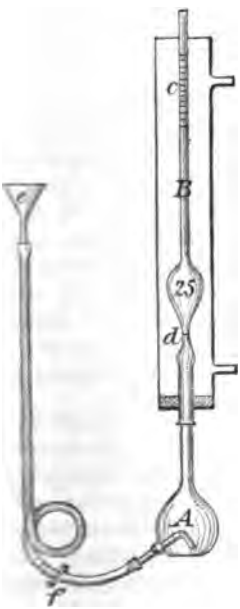


Fig. 29.

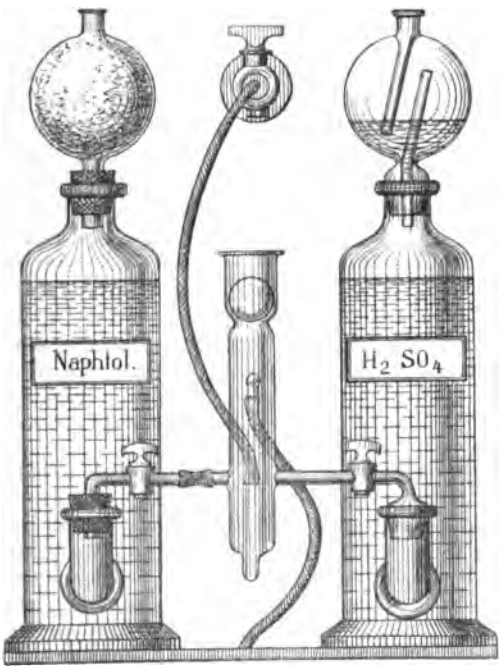


Fig. 30.

Alois Kreidl, *Apparat zur ständigen Prüfung des Speisewassers auf Zuckergehalt mit α-Naphtol von Th. Koydl.* Der App. (Fig. 30) soll eine fortlaufende Kon-

Digitized by Google

trolle des Speisewassers während des Betriebes gestatten. Er ist in ein Holzkästchen eingebaut, welches an dem Speisewasserreservoir, dessen W. untersucht werden soll, ständig aufgehängt bleibt. Der App. selbst besteht aus zwei Vorratsflaschen für die α-Naphtollsg. u. die H_2SO_4 u. dem zwischen beiden befindlichen Reagensrohr. Letzteres steht mit den Flaschen durch mit Knie u. Glasstöpsel versehene Hahnrohre in Verb. Der untere Teil des Reagenzrohres ist in ein nach rückwärts und aufwärts gekrümmtes Rohr verengt, das mittels Kautschukschlauches mit dem Messinghahn am Wasserreservoir verbunden wird, während einige Zentimeter höher ein nach abwärts gekrümmter Stutzen angeschmolzen ist, durch welchen das den App. ständig durchströmende W. abfliefst. Innerhalb der Reagensröhre sind an beiden Stutzen für die α-Naphtollsg. und die Schwefelsäure enge, bis an den verengten Teil der Röhre reichende Glasröhrchen angeschmolzen. Die Schwefelsäure ist mit einem Exsikkatoraufsatz, die α-Naphtolflasche durch eine Glaskugel zur Aufnahme eines Baumwollpfropfens verschlossen.

Sind die Kautschukverbb. hergestellt, so füllt man das Rohr mit W., öffnet vorübergehend den α-Naphtolhahn und unterschichtet durch vorsichtiges Drehen des Schwefelsäurehahnes mit H_2SO_4. Damit ist der Vers. beendet. Die α-Naphtollsg. vermischt sich dadurch, dafs sie an der tiefsten Stelle eintritt und infolge ihrer geringeren D. aufsteigt, mit dem zu untersuchenden W. vollkommen, während die Anordnung des Säurezutrittes ein Vermischen der Fl. mit H_2SO_4 ausschliefst. Nach Beendigung des Vers. wird der Wasserhahn geöffnet und der App. sich selbst überlassen, wodurch die Reagenzien ausgespült werden, u. der App. für eine neue Probe wieder bereit ist. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 655—58. Prag.) PROSKAUER.

A. Kreidl, *Vorrichtung zur Bestimmung der schwefligen Säure im Schwefligsäuregas.* Der App. beruht auf dem Prinzip der Oxydation von SO_2 durch Jod u. gestattet, die Vol.-% SO_2 in dem untersuchten Gase direkt an einer Skala abzulesen. Die zweihalsige Flasche L (Fig. 31) dient als Aspirator, der Kolben M, der zur Hälfte mit W. gefüllt ist, zur Aufnahme von 10 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlsg., von etwas Stärkekleister und behufs Beschleunigung der Rk. von einer Lsg. Natriumdicarbonat. Diese Lsgg. werden durch den Trichter N eingefüllt, der mit Kautschukpfropf versehen ist. Nach Schliefsung der Hähne K_1, K_2 u. K_3 ist der App. gebrauchsfertig. Derselbe wird mit der SO_2-Leitung verbunden und die Hähne K_1 und K_3 geöffnet. Das Gas passiert die Jodlsg., während W. aus L in die Bürette B abläuft, so lange, bis die blaue Jodstärkefarbe verschwunden ist; man kann dies bei Aufstellen von M auf die Konsole R vor die Milchglasplatte sehr leicht wahrnehmen. K_2 wird in diesem Augenblick geschlossen und der Wasserstand in B abgelesen, der direkt den SO_2-Gehalt des untersuchten Gases in Prozenten angiebt. K_3 dient zum Entleeren von B. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 658—59. Prag.) — PROSKAUER.

E. Rupp, *Über den Chlornachweis in offizineller Benzoësäure.* Angesichts der Mitteilung von Süss (S. 545) erinnert Vf. an die BEILSTEIN'sche Chlorprobe am Kupferoxydstäbchen. Glüht man ein Kupferoxydstäbchen in einer Bunsenflamme bis zur Farblosigkeit aus, bringt dann eine Spur halogenhaltige Substanz auf das Stäbchen und erhitzt wieder, so zeigt sich eine grüne Flamme. Pharmakopöegerechte Benzoësäuresorten zeigen, auf diese Weise geprüft, keine Flammenfärbung. Ein zu einer Öse umgebogener, in Salpetersäure getauchter und ausgeglühter Kupferdraht ist ebenso brauchbar, nur darf die S. nicht auf die noch h. Öse gebracht werden. (Pharm. Centr.-H. **41**. 529—30. 6/9.) WOY.

N. Blattner u. **J. Brasseur**, *Zur Bestimmung des Perchlorats in den Alkalinitraten (Kali- und Chilesalpeter).* Vff. haben ihre Methoden (Chem.-Ztg. **22**. 589; C. **98**. II. 312) noch etwas vereinfacht. Genau 5 g getrocknetes und fein gepulver-

Digitized by Google

tes Nitrat werden mit 7—8 g reinem Kalkhydrat (50 g W. auf 100 g Atzkalk) in einem Platin- oder Porzellantiegel 15 Minuten über eine Bunsenflamme gebracht, nach dem Erkalten in einen Meſskolben von 125 ccm gespült, etwa eine Stunde zur Diffusion der löslichen Salze stehen gelassen, zur Marke gefüllt und zum Ausgleich des vom Kalk eingenommenen Volum noch 3 ccm W. zugefügt. Man schüttelt gut durch, filtriert, neutralisiert 100 ccm = 4 g Nitrat mit Methylorange als Indikator durch verd. Salpetersäure und titriert nach MOHR mit Kaliumchromat und $^1/_{10}$ n. Silberlsg. Man vermeidet somit das Auflösen der gesamten Glühmasse in S. und Wegkochen der salpetrigen S., was bei der Titration nach VOLHARD durchaus nötig wäre. (Chem.-Ztg. **24**. 767. 8/9.) WOY.

M. Vogtherr, *Über Kjeldahl's Stickstoffbestimmung.* Mit Hilfe des in Fig. 32 veranschaulichten Aufsatzes, dessen Ende zuerst in W. eintaucht, sich dann dicht über solchem befindet, kann man die Zers. der Substanz durch Schwefelsäure im Arbeitsraume ohne Benutzung eines Abzuges ausführen. Der Aufsatz ist mit passenden Jenenser Kolben von der Firma Dr. M. VOGTHERR & Dr. W. LOHMANN, Berlin NW. 6, zu beziehen. (Pharm. Ztg. **45**. 667. 29/8.) WOY.

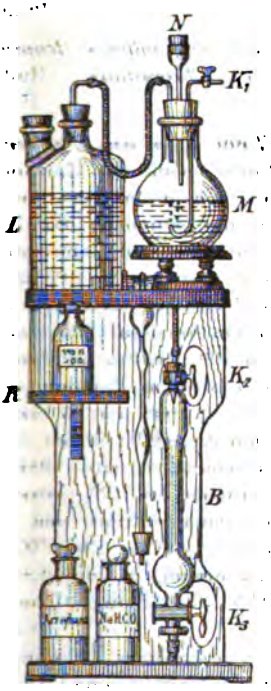


Fig. 31.

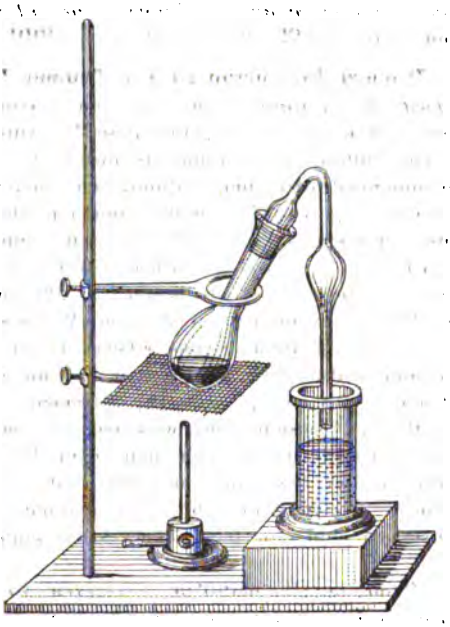


Fig. 32.

J. K. Haywood, *Die Verfälschung u. Analyse arsenhaltiger Insektenvertilgungsmittel.* Von den verschiedenen Insektenvertilgungsmitteln sind gerade die arsenhaltigen am häufigsten verfälscht. Pariser Grün u. SCHEELE'sches Grün werden mit anderen grünen Farbstoffen, die gar kein Arsen enthalten, verfälscht, z. B. mit Preuſs. Blau, Chromgelb und Kalk. Als andere Verfälschungsmittel kommen vor: Gips, Calciumkarbonat etc. und schlieſslich freies Arsenoxyd, das die Blätter der damit bestrichenen Pflanzen verbrennt. Zur Analyse bestimmt man das W. durch 12—15-stündiges Trocknen bei 100°. Die Gesamtmenge Arsentrioxyd wird nach der Methode

Digitized by Google

von THORN SMITH durch Kochen mit verd. Natronlauge und Titration mit Jod bestimmt, die Menge des l. Arsentrioxyds durch Extraktion bei Zimmertemperatur. Auch das Kupfer wird volumetrisch bestimmt durch Titration des aus Jodkalium durch das Kupfersalz in essigsaurer Lsg. freigemachten Jods. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 568—82. 6/7. U. S. Department of Agriculture.) POSNER.

James Walker, *Bestimmung von Kohlensäure in der Luft.* Die Bestimmung von CO_2 nach der gewöhnlich angewandten Methode von PETTENKOFER liefert fast stets zu hohe Werte, weil während der Titration CO_2 aus der ausgeatmeten Luft absorbiert wird. Der Vf. beschreibt eine Modifikation der Methode, welche für einen Gehalt von 0—40 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft anwendbar ist und mit einer Genauigkeit von 0,1 Tl. pro 10000 arbeitet. Der App. des Vf.'s, dessen genaue Beschreibung aus dem Original zu ersehen ist, gestattet es, nach erfolgter Absorption der CO_2 die überschüssige Barytlsg. unter Luftausschluſs in vorgelegte Salzsäure von bekanntem Gehalt hineinzufiltrieren, worauf diese mit titrierter Barytlsg. völlig neutralisiert wird. In der Originalarbeit werden auch Ausführung und Berechnung der Analyse genau behandelt. (J. Chem. Soc. London **77**. 1110—14. September. Dundee. Univ. College.) PRAGER.

P. Cazeneuve, *Über das Diphenylcarbazid, ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen: Kupfer, Quecksilber, Ferrisalze, Chromsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 701—6. 5/9. — C. **1900**. II. 645.) HESSE.

Richard Haliburton Adie u. **Thomas Barlow Wood**, *Eine neue Bestimmungsmethode für Kalium.* Eine Lsg. von Natriumkobaltnitrit giebt mit Kaliumsalzen einen schwerlöslichen Nd., und diese Rk. wurde schon früher als geeignet zur qualitativen Prüfung auf Kalium erkannt. Die Vff. haben nun gefunden, daſs der aus Natriumkobaltnitrit und Kaliumsalzen entstehende Niederschlag die konstante Zus. $K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O$ besitzt, und daſs die Löslichkeit desselben in 10%ig. Essigsäure geringer ist als 1 : 20000. Auf Grund dieses Verhaltens verfahren die Vff. zur quantitativen Bestimmung des Kaliums folgendermaſsen: Man vermischt eine Lsg. von 113 g Kobaltacetat in 300 ccm W. und 100 ccm Eg. mit einer Lsg. von 220 g Natriumnitrit in 400 ccm W.; das Stickoxyd wird im Vakuum entfernt, die Fl. nach 24-stünd. Stehen filtriert u. auf 1 l gestellt. Mittels der so erhaltenen Natriumkobaltnitritlsg. wird die zu bestimmende Kaliumlsg. gefällt; in der letzteren soll der Gehalt an K_2O 0,5—1% betragen. Der entstehende Nd. wird filtriert und mit 10%ig. Essigsäure ausgewaschen. Er kann nun entweder bei 125° getrocknet u. direkt gewogen werden, oder man kocht ihn mit Natronlauge, filtriert vom Kobalthydroxyd und bestimmt im Filtrate die Nitrite mittels $KMnO_4$. Die Vff. geben Beispiele für die Anwendung der Methode zur K-Bestimmung in künstlichen und natürlichen Düngern. (J. Chem. Soc. London **77**. 1076—80. August. Cambridge.) PRAGER.

Friedrich Darmstädter, *Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bad.* Der Vf. erörtert die Vorteile eines Oxydationsverfahren durch Elektrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Chromisalzlsg. der Vorgang wird durch die Annahme intermediärer B. von Chromsäure gedeutet, ohne daſs jedoch nennenswerte Mengen von derselben beobachtet wurden. Die auf diesem Wege bewerkstelligten Vorgänge sind die B. von Chinon und Anilin, Aldehyd aus Äthylalkohol und die Oxydation von Anthracen und Naphtalin zu Anthrachinon resp. Phtalsäure. Eine zweckentsprechende Zus. haben Lagg. mit 4—5% Chromoxyd und 20—25% Schwefelsäure. Die Stromdichte kann zwischen 0,5—5 Ampère pro qdm variiert werden. (Elektrochem. Ztschr. **7**. 131—33. 1/9.) BÖTTGER.

G. u. H. Frerichs, *Über Pepsin.* Die Vorschrift zur Prüfung des Pepsins in

Digitized by Google

deutschen Arzneibuch verlangt ein einstündiges Stehenlassen der Eiweifsprobe bei 45° C. Vff. stellen hierzu das Gefäfs in ein Wasserbad ein, in welchem die verlangte Temperatur leicht innegehalten werden kann, was in einem Trockenschrank nur schwer gelingt. Die gröfsten Zweifel bei der Ausführung der Pepsinprobe bestehen über den Ausdruck: „bis auf wenige weifsgelbliche Häutchen". Setzt man gleichseitig einen Vers. mit einer beliebig gröfseren Menge, etwa 0,5 g, Pepsin an, so wird man aus einem Vergleich der unl. gebliebenen Teile leicht erkennen, ob auch durch 0,1 g Pepsin noch Eiweifs ungel. geblieben ist oder nur die unverdaulichen Häutchen des Eiweifses.

Es scheint, als würde das Pepsin in den Apotheken nicht regelmäfsig einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Von 40 Pepsinproben aus verschiedenen Bezugsquellen waren nur 4 völlig probehaltig, 13 konnten noch zur Not passieren, der Rest war auch nicht annähernd probehaltig. (Apoth.-Ztg. **15**. 512—13.) Woy.

A. J. J. Vandevelde, *Die Breinl'sche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl.* Breinl hat (Chem.-Ztg. **23**. 647) an Stelle des Furfurols zum Nachweise des Sesamöls eine 3%ige alkoh. Lsg. von p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal empfohlen, welche, $^1/_2$ Minute mit konz. HCl und Sesamöl geschüttelt, violettrote Färbungen geben. In ähnlicher Weise reagieren auch eine Anzahl anderer Öle, wie Vf. bestätigt fand. Oliven-, Nelken-, Lein-, Mandel-, Nufs-, Mohn-, Colza-, Ricinusöl, sowie Klauenöl geben nur schwache, Leberthran, Wallrat und Harzöl sehr deutliche Färbungen. Gegenüber Sesamöl ist jedoch die Baudoin'sche Rk. sicher intensiver und charakteristischer, als die Färbungen mit den genannten Aldehyden.

Breinl hat seine Verss. in petroläth. Lsg. angestellt u. hierbei besonders gute Farbentöne erhalten. Vf. hat nur gefunden, dafs PAe. und HCl mit Vanillin, namentlich aber mit Piperonal, schon allein Violettfärbung geben, deren Stärke mit dem Kp. des PAe. zunimmt, und bei einem PAe. Kp. 130° intensiv rotviolett war. PAe. darf also keinesfalls bei der Breinl'schen Rk. verwendet werden. Hieraus geht auch hervor, dafs die Rk. nicht auf stickstoffhaltige Körper zurückzuführen sein dürfte, wie Breinl vermutete. Die salzsauren Lsgg. von Vanillin und Piperonal haben überhaupt eine bemerkenswerte Färbekraft. Sie färben auch Wolle violett, nach 1—2-stündigem Liegenlassen ist die Farbe durch Waschen nicht mehr auswaschbar, vergeht auch nicht beim Trocknen, sie wird durch Basen, z. B. NH_3, rot, durch A., Bzl., Chlf. auch beim Kochen nicht mehr entfärbt. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chimistes **14**. Mai 1899. [25/5.] Städt. Lab. von Gand. Sep. v. Vf.) Woy.

A. L. Winton, *Der Nachweis von Teerfarbstoffen in Fruchtprodukten.* Für den Nachweis von Teerfarbstoffen in Fruchtmarmeladen, Sirupen etc. lassen sich dieselben Methoden anwenden, wie sie zur Untersuchung des Weins gebraucht werden. Der bequemste Nachweis ist der Färbversuch von Arata, der durch Kochen der wss. Lsg. mit etwas Kaliumdisulfit und mit einem Stückchen weifser Wolle ausgeführt wird. Bei Ggw. von künstlichen Farbstoffen wird die Wolle intensiv gefärbt, und diese Färbung ist beständig gegen Ammoniak oder wird wenigstens durch Waschen wieder hergestellt, wenn sie durch Ammoniak verschwindet. Die genaue Art des Farbstoffs läfst sich gewöhnlich nicht angeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 582 bis 588. Juni. New-Haven. Connecticut Agricultural Experiment Station.) Posner.

F. Raschig, *Verfahren, m-Kresol in Kresolgemischen zu bestimmen.* Als Ersatz für Pikrinsäure dient ein Cresylit genanntes Prod., welches durch Nitrierung des bei Carbolsäurefabrikation abfallenden Kresols erhalten wird. Das Kresol des Handels enthält im Mittel 40% o-Kresol, 35% m-Kresol und 25% p-Kresol. Bei der Nitrierung wurden o- und p-Kresol zu Oxalsäure verbrannt, so dafs das Kresol nur 60% Trinitro-m-kresol liefert. Destilliert man das o-Kresol, Kp. 188°, heraus, so giebt

Digitized by Google

das zurückbleibende, durch Dest. nicht mehr trennbare Gemisch von rund 60% m-Kresol und 40% p-Kresol etwa 100% Trinitro-m-kresol. Es ist für die Fabrik von Wert, in derartigen Gemischen das m-Kresol als den Wertbestandteil zu bestimmen. Vf. mischt hierzu 10 g des Kresols in einem kleinen ERLENMEYER-Kolben mit 15 ccm Schwefelsäure von 66° Bé., läßt den Kolben mindestens eine Stunde in einem durch Dampf geheizten Trockenschrank stehen, gießt den Inhalt dann in einen weithalsigen Kolben von 1 l Fassungsraum u. kühlt diesen unter Schwenken an der Wasserleitung ab, wobei sich die in der Wärme dünnfl. Sulfosäure als dicker Sirup an die Kolbenwand anlegt. Den ERLENMEYER-Kolben spült man mit 90 ccm Salpetersäure von 40° Bé. aus und giebt das ganze Quantum Salpetersäure auf einmal in den Literkolben, schüttelt ihn sofort kräftig, stellt ihn in einen Absug, läßt 10 Min. stehen, gießt den ganzen Kolbeninhalt in eine Schale mit 40 ccm W., spült mit der gleichen Menge nach, zerdrückt den Krystallbrei nach 2 Stdn., wäscht auf einem Saugfilter mit 100 ccm W. aus, trocknet mit dem Filter bei 95—100° und wägt. 10 g reines m-Kresol liefert genau 17,4 g Trinitrokresol. 1 g Phenol stört nicht, auf stark phenolhaltige Kresolgemische ist die Methode nicht anwendbar. Solche, ebenso Xylenole, machen sich u. a. dadurch bemerkbar, daß das Nitroprod. bei 95—100° zerfließt oder wenigstens ein weicher Brei wird. Die Resultate schwanken bis 1%. (Z. f. angew. Ch. 1900. 759—61. 31/7. Ludwigshafen a. Rh.) WOY.

C. Fagel, *Neue Methode zur Zerstörung organischer Substanzen mit Chromylchlorür und deren Anwendung in der Toxikologie.* Vf. hatte Arsenik in einer Mischung von Glycerin und organischen Substanzen zu bestimmen. Schwefelsäure, Methode FLANDRIN, verwandelt das Glycerin in eine voluminöse Kohle, welche schlecht zu waschen ist. Bei der Methode FRESENIUS und BABO wirkt das Chlor nur wenig energisch und unvollkommen. Schwefelsäure und Salpetersäure, Methode GAUTIER, gaben eine nur wenig zerreibliche Kohle. Methode ORFILA, vorsichtige Eintragung in geschm. Salpeter, gab gute Resultate. Vf. arbeitet schließlich nach folgender neuen Methode: Eine tubulierte Retorte, deren Tubus einen Hahntrichter aufnimmt, wird auf ein Sandbad gebracht und ein Ballon als Rezipient angebracht, der durch einen dünnen Wasserstrahl gekühlt wird. Der Ballon wird mit zwei Waschflaschen verbunden, von denen die erste halb mit dest. W., die zweite ebenso mit 1% Pottaschelsg. gefüllt wird. Die zerschnittene und zerriebene Substanz wird in die Retorte gebracht, auf je 100 g 30—40 g eines Gemisches von 2 Tln. NaCl und 1 Tl. K- oder Na-Dichromat zugegeben, durch den Trichter Schwefelsäure allmählich eingelassen und langsam erhitzt. Unter Entw. gelber Dämpfe verflüchtigt sich Chromylchlorür. Man giebt tropfenweise Schwefelsäure zu (40—50 ccm), bis die gelben Dämpfe aufhören, dann bläht sich die M. auf, verkohlt u. wird bei weiterem Erhitzen klar. Es hinterbleibt ein in W. unl. grünes Salz $(SO_4)_3Cr_2 \cdot 3Na_2SO_4$.

Im Destillate finden sich das gesamte As, der größte Teil des Sb, etwa $^1/_{10}$ des Hg, im Rückstand Cu, der Rest des Hg und Sb, ferner Pb, Zn, Ba. Die Methode ist für As besonders empfindlich, u. hat Vf. solches als normalen Bestandteil in der Milzdrüse, Thymusdrüse, Hirn, in Testikeldrüsen und Ovarien gefunden. (Pharm. Post 33. 489—90. 2/9.) WOY.

Gordin und **Prescott**, *Abscheidung und Bestimmung von Colchicin.* Die Abscheidung von Colchicin macht wegen der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers durch SS. sowohl wie durch Alkalien große Schwierigkeiten. Das beste Extraktionsmittel ist h. A. Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Bulbus oder Semen Colchici verfährt man in folgender Weise: Man extrahiert 25,0 g der gepulverten Droge 2 Stdn. lang mit 95%igem A. im SOXHLET'schen App., destilliert dann den A. vollständig ab, spült den öligen Rückstand mittels etwa 10 ccm h. W. in einen kleinen

Digitized by Google

Scheidetrichter, fügt 2—3 ccm PAe. hinzu, schüttelt um und läfst 15—20 Minuten stehen. Die ölhaltige Schicht schwimmt dann auf der wss. Fl. Letztere läfst man, ohne zu filtrieren, in ein Kölbchen von 100 ccm Inhalt abfliefsen, spült die Trichterröhre mit kleinen Mengen W. nach, setzt weitere 10 ccm W. hinzu, schüttelt kräftig um, läfst den gesamten Inhalt in eine kleine Schale fliefsen, verdampft durch gelindes Erwärmen der Schale den PAe., bringt dann den Inhalt wieder in den Scheidetrichter zurück, setzt wieder 2—3 ccm PAe. hinzu, schüttelt um u. läfst nach Trennung der Flüssigkeitsschichten die wss. Lsg. in das Mafskölbchen fliefsen. Durch öftere Wiederholung der Operation wird die ganze Alkaloidmenge gewonnen, ohne dafs Spuren davon von dem Öl zurückbehalten werden. Die trübe wss. Alkaloidlsg. füllt man mit W. auf 100 ccm auf, setzt 1—2 g Talkum hinzu, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein trockenes Filter.

Zur Entfernung des W. leitet man einen Luftstrom in das Gefäfs, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, trocknet im Vakuum oder über Schwefelsäure und wägt. Zur mafsanalytischen Bestimmung kocht man das Alkaloid 2 Sdn. lang mit $^1/_{40}$ n. Kalilauge am Rückflufskühler, verd. nach dem Abkühlen auf etwa 100 ccm mit W. und titriert den Überschufs an Kalilauge mit $^1/_{40}$ n. Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Durch Division der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{40}$ n. Kalilauge mit 20 erhält man den Prozentgehalt der Droge an Alkaloid. (Pharm. Rev. durch Apoth.-Ztg. **15**. 521—22.) Woy.

G. Frerichs, *Zur Bestimmung des Jodoforms in Verbandstoffen.* Die Methode von Lehmann (S. 397) liefert durchaus sichere Resultate. Statt rauchender Salpetersäure kann man ebenso gut verd. Salpetersäure nehmen. In jedem Falle aber ist ein nicht zu geringer Überschufs von Silbernitrat nötig, etwa 10—15 ccm.

Man kann das Jodoform auf der Faser direkt bestimmen, indem man 1—2 g Gaze in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 250 g mit 10—20 ccm A. oder Spiritus aethereus übergiefst, dann $^1/_{10}$ Silbernitratlsg. im Überschufs, sowie etwa 10 ccm verd. Salpetersäure hinzufügt und nach $^1/_4$-stündigem Erhitzen mit $^1/_{10}$ Rhodankaliumlsg. zurücktitriert. Die Gaze oder Watte ist hierbei nicht störend. Man macht mehrere Verss. nebeneinander u. überzeugt sich gleichzeitig von der Gleichmäfsigkeit der Imprägnierung. (Apoth.-Ztg. **15**. 544. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule in Braunschweig von H. Beckurts.) Woy.

Anton Seyda, *Über die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter nach der Methode Leffmann-Beam durch Glycerin-Natronverseifung.* Nach König's „Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe", 2. Aufl., S. 392, sollen zur Neutralisation der 20 ccm Glycerinnatronlauge 5 ccm einer Schwefelsäure 1 : 5 (80 ccm reiner konz. Schwefelsäure mit 400 ccm W.) genommen werden. Diese Menge Schwefelsäure reicht jedoch zur Neutralisation nicht aus, u. die Reichert-Meissl'sche Zahl fällt alsdann erheblich zu niedrig aus. Nach Vf.'s Verss. schadet ein Überschufs von Schwefelsäure gar nicht. Vf. empfiehlt deshalb, 10 ccm Schwefelsäure 1 : 5 und 130 ccm statt 135 ccm W. zu nehmen. (Chem.-Ztg. **24**. 752—53. 5/9.) Woy.

A. O. Nauss, *Zur Blaubestimmung in ausgebrauchter Reinigungsmasse.* Vf. nimmt 10 g M. in $^1/_2$ Literkolben mit 50 ccm 10%ig. NaOH auf, schüttelt wiederholt, läfst 15 Stunden bis zur völligen Zers. des Blaues stehen, füllt zur Marke, giebt entsprechend dem Volum der M. noch 5 ccm W. zu, filtriert, läfst 50 ccm zu 10 bis 15 ccm einer h. sauren Eisenalaunlsg. (200 g : 1 l + 100 g H_2SO_4) fliefsen und erwärmt auf dem Wasserbade, bis der eigentümliche süfse Geruch verschwunden ist, filtriert in einem Heifswassertrichter, wäscht den Nd. völlig aus, bringt ihn mit dem Filter in einen Kolben, erhitzt ihn mit W. und giebt nach und nach so viel $^1/_{50}$ n. Lauge zu, bis alles Blau nach kurzem Erhitzen zerstört ist. Man titriert unter

Digitized by Google

stetigem Erhitzen u. Umschütteln mit $^1/_{50}$ n. S. zurück, bis eine bleibende, schwach grüngelbe Farbe eintritt. Diese neue Methode giebt mit der DREHSCHMIDT-BURSCHELL'schen Methode gute Übereinstimmung.

Zur *Cyanbestimmung im Gase* leitet man 100 l Gas durch eine Absorptionsflasche mit 20 ccm Ferrosulfatlsg. 1 : 10 und 20 ccm KOH 1 : 3 und eine zweite mit je 10 ccm der Fl., spült den Inhalt der Flaschen in einen $^1/_2$ Literkolben, giebt noch etwas KOH, Eisenvitriollsg. und 1 g Bleicarbonat zur Entfernung von H_2S, erhitzt einige Minuten, fällt nach dem Erkalten zur Marke, giebt dem Nd. entsprechend noch 5 ccm W. zu und verfährt mit 50 ccm Filtrat wie oben. 1 ccm $^1/_{50}$ n. Lauge = 0,0007794 g CN. (J. f. Gasbel. **43**. 696—97. 8/9. Gaswerk Karlsruhe.) WOY.

Albert E. Leach, *Bestimmung von Fett in kondensierter Milch.* Die von Vf. angegebene (Annual Report of the Massachusetts State Board of Health for 1896) Modifikation der Zentrifugenmethode von BABCOCK giebt schnellere und genauere Resultate als die Extraktionsmethode von ADAM-SOXHLET weil der vorhandene Zucker die Fettteilchen zum Teil so einschließt, daß sie durch Extraktion mit Ä. nicht isoliert werden können. Durch Verdünnen mit W., Fällen mit Kupfersulfatlsg. und Zentrifugieren wird zunächst das Fett zusammen mit den Proteïden von der Zuckerlsg. befreit und dann durch Zentrifugieren mit W. und Schwefelsäure die Fettbestimmung nach der gewöhnlichen Methode von BABCOCK ausgeführt. Diese letztere direkt anzuwenden, geht nicht, weil der Zucker mit Schwefelsäure kohlige Massen abscheidet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 588—91. 9/7. Department of Foot and Drug Inspection of the Massachusetts State Board of Health.) POSNER.

P. Welmans, *Die Fettbestimmung in feinpulverisierten Substanzen, speziell in Kakao- und Kakaopräparaten.* Die anscheinend so einfache Operation der quantitativen Bestimmung der Kakaobutter ist thatsächlich recht schwierig. Einen wesentlichen Einfluß übt der Grad der Zerkleinerung der Kakaomasse aus. Die fabrikmäßig hergestellten Puderkakaos u. Schokoladen haben einen genügenden Feinheitsgrad. Bohnen bereitet man zur Analyse vor, indem man in einem auf 50° erwärmten Mörser ohne Glasur 20—30 g entschälter Bohnen so lange reibt, bis gröbere Partikel nicht mehr zu bemerken sind. Die dünnflüssige M. läßt man in einer Blechform erstarren, reibt die k. M. auf einer Zuckerreibe und wiederholt die ganze Operation. Nach dem zweiten Reiben auf der Zuckerreibe wägt man 5 g ab, verreibt diese nochmals mit der gleichen Menge Sand in einem anderen glatten Mörser und bringt in eine Hülse. Diese fertigt man sich am besten selbst und verfahre beim Herstellen derselben mit peinlichster Vorsicht, so daß man sicher ist, daß die Hülsen den Kakao in seiner feinen Verteilung zurückhalten. Ohne Sandzusatz können sich bei der Extraktion Rinnen bilden, weshalb die M. zeitweilig zu trocknen, aufzurütteln und zu pulvern wäre.

Man kann auch das Fett direkt ausschütteln. Vf. hat hierzu folgende Methode erprobt. 5 g der M. werden in einem Scheidetrichter mit 100 ccm wassergesättigtem Äther einige Minuten anhaltend geschüttelt, bis zusammenhängende Teile nicht mehr erkennbar sind. Sodann werden 100 ccm äthergesättigtes W. zugegeben und wieder kräftig geschüttelt, bis eine vollständige Emulsion entstanden ist. Man läßt ruhig stehen, bis die Emulsion sich von selbst scheidet. Man pipettiert 50 oder 25 ccm der klaren Ätherschicht ab, destilliert den Ä. ab, trocknet und wägt. Das auf 100 ccm umgerechnete Fett ist aber nicht in vollen 100 ccm des genommenen Äthers vorhanden gewesen, sondern in [100 — Vol. des Fettes]. Die D. des Kakaofettes kann hierbei = 1 gesetzt werden. Vf. hat mit dieser Methode im Vergleich zur SOXHLET'schen Extraktion seit 3 Jahren immer sehr befriedigende Resultate erhalten.

Digitized by Google

Von den übrigen Bestandteilen der Kakaos, Schokoladen etc. finden sich Schalen, Sand, zugesetztes Stärkemehl und ganze unzermahlene Kakaobohnenteile im unteren Teile des Scheidetrichters und fliefsen mit der Wasserschicht ab. Der pulverförmige Teil des Kakaos schwimmt auf der wss. Schicht am Grunde der Ätherschicht. Verss. haben gezeigt, dafs die Fl. alle in k. W. l. Bestandteile des Kakaos enthält, und dafs die Konzentration des in der Emulsion etwa noch verbleibenden Anteils dieselbe ist, wie im abgezogenen Teile. Durch Abdampfen eines aliquoten Teils erhält man die wasserlöslichen Teile. Es ist eine ähnliche Korrektur anzubringen wie oben, wobei man die D. des Trockenextraktes für Schokolade zu 1,5, für Kakao zu 1,3 bis 1,4 annehmen kann. Dafs die so erhaltenen Zahlen für die wasserlösliche Substanz zuverlässig sind, geht auch daraus hervor, dafs die Zuckerbestimmungen derartiger Trockenrückstände, nicht nur unter sich, sondern auch mit dem durch direkte Bestimmung in der Schokolade erzielten Ergebnis gute Übereinstimmung zeigen.

Vf. hat auch die Tragantmethode von BONNEMA (Chem.-Ztg. **23**. 541; C. **99**. II. 322) auf Kakao angewandt. 5 g Kakao oder 5—10 g Schokolade werden mit 100 ccm wasserfreien Ä. etwa 2 Minuten recht kräftig durchgeschüttelt, 50 ccm W. zugesetzt und bis zur B. der Emulsion geschüttelt, 5 g feinstes Tragantpulver zugegeben und so lange geschüttelt, bis sich der Tragant mit dem W. und Kakaopulver zusammengeballt hat. Von der Ä.-Lsg. wurden 50 ccm abfiltriert. Bei einem Gehalte unter 10% Fett giebt die Methode gute Übereinstimmung mit obigen Methoden, bei höherem Fettgehalt erhält man zu viel Fett, so bei 20% Fett 1%, bei 25—30% etwa 1,5%, bei 30—40% Fett 2—2,5% Fett zu viel. Der Grund hiervon liegt darin, dafs die Tragantgallerte etwa 15—25 ccm Ä. eingeschlossen hält u. aus ihm einen Teil des Fettes ausscheidet. Unter Berücksichtigung der Korrektur und des Fettvolums ist die Tragantmethode als Schnellmethode brauchbar.

Vf.'s Ausschüttelungsverf. kann allgemein zur Bestimmung von Fett u. wasserlöslicher Substanz in feinpulverisierten Substanzen, z. B. Milchpulvern, Kindermehlen, Mutase etc. Anwendung finden. Ein Wassergehalt der Substanz ist bei den Unterss zu berücksichtigen, sofern man nicht mit völlig entwässerter Substanz arbeitet, was schwer zu erreichen und beim Fett oft mit tiefgreifenden Veränderungen verknüpft ist. Wie Vf. an einer Kakaobohnenprobe zeigt, ist auch der Säuregrad eines durch Ä. oder PAe. extrahierten Fettes ganz belanglos bei der Prüfung desselben auf seine Güte oder Reinheit, indem hier ganz andere, bisher noch nicht erörterte Faktoren mitsprechen. (Z. öffent. Ch. **6**. 304—14. 30/8. [1/8.] Köln.) WOY.

J. Klimont, *Zur Untersuchung von Briquettepech.* Für die Beurteilung eines Steinkohlenteerpeches behufs Verwendbarkeit bei der Briquettefabrikation spielt nebst der Bindekraft die Erweichungstemperatur die wichtigste Rolle. Die Methode von SCHENK ZU SCHWEINSBURG (Österr. Z. Berg-Hütt. **38**. 463) ist zur Bestimmung dieser Temperatur nach die beste, wird aber dadurch oft ungewifs, dafs der freie Pechstaub die Oberfläche des Quecksilbers überzieht, u. man alsdann die Vorgänge nicht wahrnehmen kann. Vf. füllt das fein gepulverte Pech durch einen Trichter mit langem Rohr in ein gewöhnliches Becherglas, rüttelt das Pulver zu einer kompakten M. zusammen, hängt weiches oder mittelhartes Pech in W., Hartpech in Glycerin neben einem Thermometer auf u. erwärmt die Fl. langsam. Dem F. nach SCHENK entspricht die Temperatur, bei welcher die Pechstäubchen am Rande zu glänzenden kleinen Kügelchen zusammen schmelzen, und der matte Pechstaub an der Glaswand glänzend wird, dem Flüssigkeitspunkt nach SCHENK diejenige Temperatur, bei der die ganze Oberfläche glatt und glänzend wird.

Noch besser markieren sich die Temperaturen bei folgendem Verf.: Man erweicht ein Stückchen des Peches in einer Flamme rasch, bis es knetbar wird, und zieht daraus einen Kegel von ca. 3 mm Höhe, faſst die Spitze mit einer Pincette, erweicht

Digitized by Google

die Basis in einer Flamme und klebt den Kegel an den Boden eines kleinen Röhrchens von ca. 7 mm Durchmesser und 3,5 cm Höhe, derart, daſs der ganze Kegel senkrecht steht. Man läſst das Reagensrohr verkehrt stehen, bis das Pech erkaltet ist, gieſst Quecksilber an der Wand des Röhrchens nur so lange zu, bis eben die Spitze des Kegels nicht mehr sichtbar ist, und erwärmt in einem mit W., resp. mit Glycerin gefüllten Becherglase wie vorher beschrieben. Die Temperatur, bei welcher an der Oberfläche des Quecksilbers ein schwarzer Punkt aufsteigt, ist der F. Bei längerem Erwärmen breitet sich der Pechtropfen aus. Die nun abgelesene Temperatur nähert sich dem SCHENK'schen Flüssigkeitspunkte. Man gelangt durch alle drei Methoden zu einem für die Praxis genügend übereinstimmenden Resultate. (Z. angew. Ch. **1900**. 761—62. 31/7. [Juni.] Wien. Lab. d. K. K. priv. Donau-Dampfschiffahrtsgesellschaft.) WOY.

Bibliographie.

Andres, E., Die Fabrikation der Lacke, Firnisse, Buchdruckfirnisse und des Siegellackes. 5. vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1900. 8. VIII u. 248 SS. mit 33 Abbildungen. Mark 3.

Arendt, R., Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. 3. vermehrte Auflage. Hamburg 1900. gr. 8. XXXVI und 821 SS. mit 1 Tafel u. 878 Holzschnitten. Mark 20.

Askinson, G. W., Die Fabrikation der ätherischen Öle. 3. vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1900. 8. VIII u. 212 SS. mit 37 Abbildungen. Mark 3.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen u. angewandten Chemie. Herausgegeben von R. MEYER. Jahrg. IX: 1899. Braunschweig 1900. gr. 8. Mark 14.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP. Unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. BODLÄNDER. Für 1893. Heft IV. Braunschweig 1900. gr. 8. SS. 961—1280. Mark 10.

Jettmar, J., Handbuch der Chromgerbung einschlieſslich der übrigen Mineralgerbungen, mit besonderer Berücksichtigung des Kombinationsgerbeverfahrens. Leipzig 1900. gr. 8. ca. 600 SS. mit 49 Holzschnitten u. 24 Mustern. Leinenband. Mark 20.

Lewes, V. B., Acetylene. Handbook for the Student and Manufacturer. London 1900. 8. ca. 1000 pg. with 228 illustrations. cloth. Mark 34.

Moissan, H., Das Fluor und seine Verbindungen. Autorisierte Deutsche Ausgabe, übersetzt von T. ZETTEL. Berlin 1900. gr. 8. 356 SS. mit 21 Abbildungen. Mark 12.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Herausgegeben von A. J. v. OETTINGEN.

Nr. 110: VAN'T HOFF, J. H., Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand (1885), übersetzt von R. BREDIG. 106 SS. mit 7 Holzschnitten. Mark 1.60.

Ruppel, W. O., Die Proteïne. Marburg 1900. gr. 8. 224 SS. Mark 7.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band V. Heft 6: AISINMAN, S., Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Stuttgart 1900. gr. 4. 46 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 1.20.

Digitized by Google

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **C. F. Böhringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Aminophenyltartronsäuren.* Bei der Einw. von Ätzalkali auf die Additionsprodd. des *Alloxans* mit aromatischen Basen in der Hitze wird einerseits Kohlensäure und Ammoniak abgespalten durch die vollständige Verseifung des vom Alloxanmoleküle herrührenden Harnstoffrestes, während andererseits Alkalisalze von Dicarbonsäuren erhalten werden, indem der im Alloxankern gebunden gewesene Mesoxalsäurerest nunmehr mit dem Benzolkerne der Base in Bindung bleibt. Diese Dicarbonsäuren erwiesen sich durch ihre Eigenschaften als die bis jetzt unbekannten *Aminophenyltartronsäuren.*

Unterwirft man z. B. das *Anilalloxan*, $C_{10}H_9N_3O_4$, der Einw. von Alkali in der Hitze, so zerfällt es in Ammoniak, Kohlensäure, bezw. Carbonat und das Dialkalisalz der p-Aminophenyltartronsäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_9N_3O_4 + 4KOH = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):(COOK)_2 + 2NH_3 + K_2CO_3.$$

Um die freien Aminophenyltartronsäuren selbst zu gewinnen, führt man zweckmäßig die in W. meist sll., neutralen Alkalisalze zuerst in die sauren Salze über, indem man die konz., wss. Lsgg. der ersteren mit Essigsäure ansäuert. Hierbei fallen die sauren Alkalisalze entweder direkt krystallinisch aus, oder sie werden durch Zusatz von A. ausgefällt. Aus den konz., wss. Lsgg. der Alkalisalze werden durch Versetzen mit der berechneten Menge Mineralsäure die freien Aminoalphyltartronsäuren gefällt. Sie scheiden sich meist krystallinisch ab, lassen sich aber schwer umkrystallisieren.

Von den als Ausgangsmaterialien verwendeten Verbb. wurden von Pellizzari (Gaz. chim. ital. **17**. 412) nur das Anilalloxan, Methylanilalloxan u. Dimethylalloxan beschrieben. Die Homologen und Substitutionsprodd. des Anilalloxans (p-Aminophenyltartronylureïdes) werden durch Erwärmen der Komponenten in wss. alkoh. Lsg., meist bei Ggw. von Essigsäure dargestellt; die sich ausscheidenden Kondensationsprodd. werden durch Absaugen von der stets rot gefärbten Mutterlauge getrennt und mit W. und wenig A. gewaschen.

1. ***Monoäthylanilalloxan***, $C_{12}H_{13}N_3O_4$, zl. in h. W. oder A., krystallisiert in kurzen, gut ausgebildeten, farblosen Prismen oder Spießen. Beim raschen Erhitzen tritt bei 230° Sinterung, bei 243° Zersetzung unter Aufschäumen ein.

2. ***Diäthylanilalloxan***, $C_{14}H_{18}N_3O_4$, wl. in h. W., l. in kochendem A., woraus es in derben, glänzenden Prismen krystallisiert. Es sintert bei 190° und schmilzt bei 210—212° unter Zersetzung.

3. ***Benzylanilalloxan***, $C_{17}H_{15}N_3O_4$, krystallisiert aus h. W. in flachen, irisierenden Nadeln und aus Feinsprit, in welchem es reichlich l., in gut ausgebildeten, glänzenden Prismen. Schmilzt ziemlich glatt bei 205—206° zu einer schwach gelb gefärbten Fl., aus welcher sich langsam Gasblasen entwickeln.

4. ***Methylbenzylalloxan***, $C_{18}H_{17}N_3O_4$, in h. W. swl., l. in h. A., krystallisiert aus letzterem in gut ausgebildeten Prismen. Sintert beim Erhitzen von 205° ab, schmilzt bei 217—218° unter Dunkelfärbung und Gasentbindung.

5. ***Äthylbenzylanilalloxan***, $C_{19}H_{19}N_3O_4$, in kochendem W. swl., ll. in h. A., woraus es in flachen, perlmutterglänzenden Blättchen oder Prismen krystallisiert. Sintert von 220° ab und schmilzt dann bei 232—233°.

6. ***Phenylalloxan (Diphenylaminmonoalloxan)***, $C_{16}H_{13}N_3O_4$, färbt sich am Licht schnell rotbraun; wl. in kochendem W., ll. in h. A. Krystallisiert aus verd. A. in flachen Prismen. Sintert von 220° ab zusammen und zersetzt sich bei 232° unter Aufschäumen.

7. ***Diphenylamindialloxan***, $C_{20}H_{15}N_5O_6$, färbt sich am Lichte bald rotbraun; wl. in kochendem A., leicht in h. W., krystallisiert hieraus in kurzen, zu Warzen verwachsenen Prismen. Sintert gegen 205° und schm. unter Zers. bei 216°.

8. ***Toluidinalloxan***, $C_{11}H_{11}N_3O_4$, swl. in h. A., mäßig in kochendem W.; krystallisiert hieraus in gut ausgebildeten farblosen, schräg abgeschnittenen Prismen. Färbt sich von 220° ab bräunlich, sintert bei 240° und schm. bei 252° unter Zersetzung.

Digitized by Google

9. *Monoäthyl-o-toluidinalloxan*, $C_{12}H_{15}N_3O_4$, wl. in h. W., aus welchem es in flachen Lamellen krystallisiert. Leicht l. in kochendem A.; es krystallisiert hieraus in kurzen, zu Krusten verwachsenen Prismen. Sintert von 200° ab und schm. bei 205° zu einer gelben Fl., aus welcher sich allmählich Gasblasen entwickeln.

10. *Anisidinalloxan*, $C_{11}H_{11}N_3O_5$, ll. in h. W. oder A.; krystallisiert in farblosen Prismen, welche bei 220° sintern. F. bei 240—242° unter starker Zersetzung.

11. *Monomethyl-o-anisidinalloxan*, $C_{12}H_{13}N_3O_5$, in h. W. und A. ll.; krystallisiert in feinen Nadeln. Sintert von 180° ab und zers. sich bei 233—235°.

12. *Phenetidinalloxan*, $C_{13}H_{15}N_3O_5$, ll. in kochendem W. oder A.; krystallisiert in derben farblosen, zentimeterlangen Prismen. Sintert von 210° ab und schm. bei 223—225° unter Zersetzung.

13. *m-Chloranilalloxan*, $C_{10}H_8N_3O_4Cl$, mäfsig löslich in kochendem W. oder A.; krystallisiert in kleinen, rechteckigen Blättchen. Sintert wenig bei 290° und zersetzt sich über 295°.

14. *m-Chlordimethylalloxan*, $C_{12}H_{12}N_3O_4Cl$. In h. W. zl.; krystallisiert in derben, strohgelb gefärbten Platten, beim raschen Krystallisieren in feinen Nadeln. Sintert bei 230° und zersetzt sich bei 248° unter Aufschäumen.

15. *m-Chlordiäthylanilalloxan*, $C_{14}H_{16}N_3O_4Cl$. In kochendem W. mäfsig löslich; krystallisiert hieraus in gut ausgebildeten, strohgelb gefärbten kurzen Prismen. In A. ll. Sintert von 220° ab und zers. sich bei 250—251°.

16. *Äthylendiphenyldiamindialloxan*, $C_{22}H_{18}N_6O_5$. In A. swl.; aus kochendem W. oder verd. A. werden feine Nädelchen erhalten, welche bei 190° sintern und sich gegen 213° zersetzen.

Die aus Anilinalloxan darstellbare *p-Aminophenyltartronsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2O_5$, ist zll. in h. W.; beim Erhitzen färben sich diese Lsgg. gelb unter CO_2-Entw. Die S. ist ll. und unzers. in verd. Mineralsäuren, ebenso in konz. HCl und konz. H_2SO_4; diese Lsgg. entwickeln ebenfalls beim Erwärmen CO_2. F. nicht scharf, färbt sich von 150° an dunkler, bei 215—220° tritt Zers. unter Aufschäumen ein. Die NH_3-Lsg. reduziert Ag-Lsg. in der Hitze unter Abscheidung eines Ag-Spiegels.

p-Amino-m-toluyltartronsäure, $NH_2 \cdot C_7H_6 \cdot C_3H_2O_5$, aus o-Toluidinalloxan ist ll. in Mineralsäuren, verd. Alkalien und Ammoniak, färbt sich beim Erhitzen von 150° ab gelb; bei steigender Temperatur wird die Substanz allmählich dunkelbraun und zers. bei 194—195° unter Aufschäumen.

p-Äthylendiaminodiphenyltartronsäure, $C_2H_4N_2H_2 : (C_6H_4 \cdot C_3H_2O_5)_2$, aus Äthylendiphenyldiamindialloxan, färbt sich beim Erhitzen über 300° allmählich dunkelbraun und zers. sich erst über 400°, ohne zu schmelzen.

p-Methylaminophenyltartronsäure, $CH_3NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2O_5$, aus Methylanilalloxan, krystallisiert in feinen, konzentrisch gruppierten Nädelchen, welche beim Stehen in Lsg. sich in derbe, flache Prismen verwandeln. Die S. färbt sich von 120° an gelb, sintert bei 140°, u. gegen 180° tritt Zers. der orangegelben M. unter Aufschäumen ein.

p-Dimethylaminophenyltartronsäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2O_5$, aus Dimethylanilalloxan, krystallisiert in derben flachen Prismen; zers. sich bei 109—110° unter geringer Färbung und Aufschäumen.

p-Äthylaminophenyltartronsäure, $C_2H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2O_5$, aus Monoäthylalloxan, sintert bei 125° und zers. sich gegen 163°.

p-Diäthylaminophenyltartronsäure, $(C_2H_5)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_2O_5$, aus Diäthylanilalloxan, krystallisiert in feinen Nädelchen, welche sich bei 107—108° zersetzt.

p-Äthylamino-m-toluyltartronsäure, $C_2H_5NH \cdot C_7H_6 \cdot C_3H_2O_5$, aus Äthyl-o-toluidinalloxan.

p-Amino-m-methoxyphenyltartronsäure, $NH_2 \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot C_3H_2O_5$, aus o-Anisidinalloxan, krystallisiert in kurzen, derben Prismen, welche sich bei 150° gelb färben und bei 187—188° unter Aufschäumen zersetzen.

p-Methylamino-m-methoxyphenyltartronsäure, $CH_3NH \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot C_3H_2O_5$, aus Methyl-o-anisidinalloxan, krystallisiert in feinen Nadeln, welche sich bei 120° gelb färben und bei 135° zersetzen.

p-Amino-m-äthoxyphenyltartronsäure, $(NH_2)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3 \cdot C_3H_2O_5$, aus o-Phenetidinalloxan, krystallisiert in flachen Nädelchen, färbt sich gegen 140° gelb und zers. sich bei 175° unter Aufschäumen.

p-Amino-o-chlorphenyltartronsäure, $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot C_3H_2O_5$, aus m-Chloranilalloxan, krystallisiert in feinen Nädelchen, welche sich gegen 145° gelb färben und bei 198 bis 199° unter Zers. schmelzen.

Digitized by Google

p-Benzylaminophenyltartronsäure, $C_7H_7NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3O_5$, aus Benzylanilalloxan, fällt als undeutlich krystallisiertes, strohgelbes Pulver aus, welches beim Erhitzen gegen 137° unter Aufschäumen schmilzen.

p-Phenylaminophenyltartronsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3O_5$, aus Diphenylaminmonoalloxan, krystallisiert in permutterglänzenden Schüppchen oder feinen Nädelchen, welche bei 125—127° unter Zers. schmelzen.

Folgende Säuren konnten nicht in krystallinischer Form erhalten werden und wurden in der Form der sauren Kalisalze isoliert:

p-Äthylbenzylaminophenyltartronsäure, $(C_2H_5)(C_7H_7)N \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3O_5$, aus Äthylbenzylanilalloxan.

p-Dimethylamino-o-chlorphenyltartronsäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot C_3H_3O_5$, aus m-Chlordimethylanilalloxan.

p-Diäthylamino-o-chlorphenyltartronsäure, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot C_3H_3O_5$, aus m-Chlordiäthylanilalloxan.

p-Iminodiphenyltartronsäure, $NH:(C_6H_4 \cdot C_3H_3O_5)_2$, aus Diphenylamindialloxan. (Patentbl. **21**. 986. DRP. 112174. 26/3. 99.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chloralamidooxybenzoësäureestern*. Durch Einw. von Chloral oder Chloralhydrat auf p-Amido-m-oxybenzoësäureester (Orthoform) oder m-Amido-p-oxybenzoësäureester entstehen Verbb. der Formel $C_6H_3(COOCH_3)(OH) \cdot N:CH \cdot CCl_3$, die zum Unterschied vom Chloralhydrat nicht schmecken und das gemäfs Patent 96493 (vg. C. **98**. I. 1253) darstellbare Acetamidophenoxylacetamidchloral an hypnotischer Wirkung übertreffen.

Die neuen Verbb. werden entweder durch Vereinigung äquimolekularer Mengen der Ester und Chloral oder durch Eintragen der Ester in das geschmolzene Chloralhydrat dargestellt. *Chloral-p-amido-m-oxybenzoësäureester*, F. 135° und *Chloral-m-amido-p-oxybenzoësäureester*, F. 152°, bilden gelbe Krusten, die sich zu Pulver zerreiben lassen; in W. swl., in h. A. u. Ä. ll., lassen sich aber nicht umkrystallisieren. Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren entwickeln die Ester Chloral; besitzen jedoch schwach basischen Charakter, denn die salzsauren Amidooxybenzoësäureester vermögen molekulare Mengen Chloral zu binden, die so entstandenen Salze sind in W. ll., aber sehr zersetzlich. (Patentbl. **21**. 1021. DRP. 112216. 28/2. 99.)

Neue Patente.*)

Kl. 12 a. Nr. 112509 vom 26/2. 98. [23/8. 1900].

Eduard Theisen, Baden-Baden, *Verfahren zum Verdampfen und Destillieren von Flüssigkeiten*. Durch einen im Inneren eines glatten oder gewellten, aufsen beheizten Cylinder- oder Konusmantels rotierenden, aufsen mit Flügeln versehenen Zentrifugenmantel wird die zu verdampfende Fl. zunächst innerhalb des Zentrifugenmantels in die Höhe gehoben u. dann von diesem Mantel auf die innere Fläche des von aufsen beheizten, äufseren Cylinder- oder Konusmantels, innerhalb dessen die Zentrifuge rotiert, geworfen. Durch den Druck, den die Flügel der Zentrifuge auf diese Fläche ausüben, wird die Fl. in Spiralwindungen über diese Heizfläche nach unten getrieben, während die Flügel gleichzeitig die aus der Fl. sich entwickelnden Dämpfe sozusagen von dieser abschälen und schnell von ihr entfernen, wodurch eine konstante, möglichst hohe Gas- bzw. Dampfleere im App. u. damit eine beschleunigte Verdampfung, hohe Konzentration und reine Dämpfe erzeugt werden.

Kl. 12 g. Nr. 113705 vom 28/7. 99. [27/8. 1900].

Josef Klaudy u. Oscar Efrém, Wien, *Verfahren zur Herstellung einer Kontaktmasse*. Zur Herstellung von katalytisch wirkenden MM., wie solche insbesondere zu Zwecken der Selbstentzündung von in Bunsenbrennern erzeugten Gasluftmischungen in Form einer mit einem Platindraht versehenen Zündpille in den Handel kommen, werden Mischungen bekannter Art aus feuerfesten, porösen Substanzen, wie Thon,

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

Meerschaum etc., mit Platinsalzen, bezw. Salzen der Platinmetalle und organischen Substanzen, wie Zucker, bei Ggw. von Kieselfluorwasserstoffsäure oder Flufssäure getrocknet und geglüht. Durch den Zusatz dieser flüchtigen SS. unterscheidet sich das Verf. insbesondere von den bisher bekannten, beispielsweise von dem des Patentes 91284 (vgl. C. **97**. II. 535); diese SS. sollen einerseits durch ihre härtende u. kittende Wirkung auf Silikate beim nachfolgenden Trocknen, bezw. Ausglühen der M. den festen Zusammenhalt dieser letzteren ohne Aufhebung ihrer Porosität sichern und andererseits den Reduktionsprozefs unterstützen, indem sie die in dem angewendeten Platinsalz enthaltene S. austreiben; die Hauptwirkung der der M. zugesetzten S. besteht jedoch darin, dafs dieselbe durch Anätzung der kleinen Massenteilchen die wirksame Oberfläche dieser letzteren derart vergröfsert, dafs dadurch eine wesentliche Erhöhung der katalytischen Wirkungskraft der M. erzielt wird. Aufser zur Entzündung von Gasluftgemischen u. dgl. soll die M. auch in gleich vorteilhafter Weise bei der katalytischen Darst. von SO_3, Cl und Formaldehyd verwendbar sein.

Kl. 12 i. Nr. 112832 vom 23/3. 98. [28/8. 1900].

Electric Reduction Co. Limited, London, *Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material.* Die Darst. des Phosphors geschieht in der Weise, dafs man das mit Reduktionsmitteln in bekannter Weise vermischte phosphorhaltige Material unter Benutzung des Verf. des Patentes 107736 (vgl. C. **1900**. I. 932) unbedeckt der Bestrahlung vermittelst eines in einer geschlossenen Kammer allseitig frei angeordneten elektrischen Widerstandes, z. B. eines Kohlenstiftes, unterwirft. Hierbei sollen Phosphordämpfe von grofser Reinheit u. wesentlich der ganze Phosphorgehalt erhalten werden, während bei der bekannten Erhitzung des Reduktionsgemisches mittels des innerhalb desselben erzeugten elektrischen Lichtbogens infolge der stürmischen Aufwallungen und heftigen Erschütterungen, welche die eng lokalisierte Hitze des in Berührung mit geschmolzener M. stehenden Lichtbogens hervorruft, Kohlenstaub in gröfserer Menge mit den Phosphordämpfen in die Vorlage geht u. den verdichteten Phosphor entsprechend verunreinigt. Dieses Aufwallen durch Anordnung der Elektroden oberhalb der Beschickung in in Wegfall zu bringen, ist unausführbar, weil aldann die Kohlen einem so bedeutendem Abbrand unterliegen, dafs der Prozefs unausführbar wird; überdies ist die Lokalisierung der Hitze des Lichtbogens eine solche, dafs sie nicht in zweckdienlicher Weise zur Schmelzung durch Bestrahlung ausnutzbar ist.

Kl. 12 i. Nr. 113932 vom 3/6. 98. [10/9. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* Bei dem bekannten Kontaktprozefs zur Darst. von Anhydrid aus SO_2 und O wird eine grofse Wärmemenge frei (Hess, Wiedemann's Ann. **56**. [1842]. 471 und Thomsen, ebenda **150**. [1873]. 32), infolgedessen die Kontaktmasse zu h. wird, und die Rk. zurückgeht, da die Umkehrung schon bei Temperaturen eintritt, welche die günstigsten Bildungstemperaturen für SO_3 aus SO_2 und O nur wenig übersteigen. Das neue Verf. bezweckt nun, diese schädliche Erhitzung der Kontaktmasse, bezw. des dieselbe enthaltenden App. durch eine äufsere Kühlung des letzteren zu verhindern, wodurch die Ausbeute in ähnlicher Weise quantitativ wird, wie dies beim Kammerprozefs der Fall ist.

Die Abkühlung des Kontaktapp. wird durch einen in seiner Stromstärke und seiner Temperatur regulierbaren Gasstrom, z. B. mit Luft oder mit den zu verarbeitenden Gasen selbst, erzielt. Doch kann die Abkühlung auch auf eine andere Weise, z. B. in Flüssigkeitsbädern, insbesondere in Metallbädern, deren Temperatur regulierbar ist, ausgeführt werden. Bei Verwendung der zu verarbeitenden Gase selbst zur Kühlung des Kontaktapp. führt man den Gasstrom, dessen Totalstärke hiervon ganz unabhängig bleibt, ganz oder teilweise in einen das Kontaktrohr umgebenden Raum, in dem er der Kontaktmasse die überschüssige Wärme entzieht. Die aus dem Kühlraum austretenden Gase werden dann auf die für den günstigen Verlauf der Rk. geeignete Temperatur gebracht, bevor sie in die Kontaktmasse eintreten; hierzu ist je nach der Konzentration der Gase eventuell noch ihre besondere Abkühlung oder Heizung erforderlich. Zu einer dauernden Benutzung der Apparate u. der Vermeidung eines Unwirksamwerdens der Kontaktmasse kann es erforderlich sein, die zu verarbeitenden Gase zuvor einer besonderen Reinigung zu unterwerfen,

Digitized by Google

die sie nicht nur von staubförmigen Verunreinigungen, sondern auch von schädlichen gasförmigen Beimischungen, z. B. Arsen-, Phosphor- und Quecksilberverbb., befreit. Die Patentschrift beschreibt an der Hand von fünf Beispielen und ausführlichen Zeichnungen die zur Ausführung des Verf. dienende Apparatur.

Kl. 12 i. Nr. 113933 vom 22/7. 98. [18/8. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* Wie im vorstehenden Auszug gesagt ist, bedarf das neue Anhydridverf. u. U. eines besonderen Reinigungsverf. für die zur Verfügung stehenden Rohgase (Röstgase), das sie nicht nur von staubförmigen Verunreinigungen, sondern auch von schädlichen gasförmigen Beimischungen, z. B. Arsen-, Phosphor- und Quecksilberverbb. (vergl. Chem.-Ztg. **1886**. 1039), befreit. Eine solche durchgehende Reinigung kann mit den bisher hierzu angewendeten Verff. (vergl. z. B. LUNGE, „Handbuch der Sodaindustrie", 2. Aufl. I. 788 und die engl. Patentschrift 3166/88) nicht erreicht werden. Das neue Verf. besteht nun darin, daſs man zuerst die h. Gase mittels eines Gas- oder Dampfstromes gehörig mischt und dadurch etwaigen unverbrannten Schwefel vollkommen verbrennt, die in den h. Gasen enthaltene Schwefelsäure durch Zuführung von Wasserdampf verd. und hierdurch die harten Verbb. der Schwefelsäure mit den Unreinigkeiten in lockeren Schlamm verwandelt, sowie die Angreifbarkeit der App. und die B. von schädlichen Wasserstoffverbb. verhindert, dann die Gase abkühlt und hierauf einem durch maschinelle Bewegung bewirkten Waschprozesse mit W. oder Schwefelsäure, vorteilhaft in Waschapparaten, welche nach dem Prinzip der gewöhnlichen Waschflaschen konstruiert sind, unterwirft, bis die optische und chemische Unters. die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Schwefelsäure, Arsen, Phosphor, Quecksilber und deren Verbb., ergiebt.

Kl. 12 i. Nr. 113949 vom 5/11. 98. [6/9. 1900].

Jacob Groſsmann, Manchester, *Verfahren zur Darstellung von schwerlöslichen, bezw. unlöslichen Hydrosulfiten.* Die ll. sauren und normalen Alkalihydrosulfite und die sauren Salze der alkal. Erden, welche Salze der hydroschwefligen S. allein bisher bekannt sind, sind sehr unbeständig u. lassen sich daher nur kurze Zeit ohne Zers. aufbewahren. Dagegen sind die nach vorliegender Erfindung darzustellenden neutralen Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle, bezw. Doppelverbb. derselben wl., bezw. unl. und verhältnismäſsig beständig. Die Darst. derselben geschieht entweder in der Weise, daſs man Sulfite oder Bisulfite der alkal. Erden oder Gemische derselben zu sauren Hydrosulfiten reduziert u. durch Fällen mit dem Hydrat der betreffenden alkal. Erden (z. B. mit Kalk) die wl. normalen Hydrosulfite niederschlägt; oder indem man Sulfite der schweren Metalle oder Gemische derselben mit Sulfiten der alkal. Erden zu sauren Hydrosulfiten reduziert und alsdann Kalkmilch oder ein anderes passendes Hydrat der alkal. Erden zusetzt, wodurch wl., bezw. unl. Hydrosulfite der schweren Metalle oder Dopperverbb. dieser mit denen der alkal. Erden ausgefällt werden. Zu gleichem Resultate gelangt man, wenn man l. neutrale oder schwach alkal. Alkalihydrosulfite mit Chloriden der alkal. Erden oder schweren Metalle, eventuell unter gleichzeitigem Zusatz der entsprechenden Hydrate, zers. Am einfachsten erhält man die w., bezw. unl. Alkalihydrosulfite durch Ausfällen der in bekannter Weise hergestellten hydroschwefligen S. mit dem Hydrat einer alkal. Erde. BERNTHSEN konnte bei seinen Verss. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 439) zu diesen haltbaren Salzen nicht gelangen, da er offenbar nicht erkannte, daſs es zur Herstellung derselben notwendig ist, die sauren Rohlaugen vor dem Zusatz des betreffenden Erdalkalis, bezw. Metallchlorids zunächst zu neutralisieren. Die neuen Salze finden vorteilhaft in der Technik Verwendung. Erwärmt man z. B. das Calciumsalz mit Indigo u., wenn erforderlich, unter Zusatz von etwas Kalkmilch, so wird der Indigo reduziert und giebt eine sehr gute Küpe, weshalb man das Calciumhydrosulfit mit Vorteil in der sogen. Hydrosulfitküpe an Stelle l. Hydrosulfite verwendet. Auch kann man die wl. u. unl. Hydrosulfite zu Reduktions- u. Bleichzwecken verwenden. Sie können auch zur Darst. ll. Hydrosulfite dienen, indem man je nach den obwaltenden Umständen zur Umwandlung die Bicarbonate, Carbonate, Sulfate, Sulfite und ähnliche Verbb. der Alkalien oder des Ammoniaks oder andere passende l. Salze benutzt. Ebenso kann man durch passende SS. und saure Salze die freie hydroschweflige S. oder saure Hydrosulfite erhalten.

Digitized by Google

Kl. 12 i. Nr. 113055 vom 19/1. 99. [28/8. 1900].

James Hargreaves, Farnworth-in-Widnes (Lancaster, England), *Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen.* Um bei dem Verf. gemäfs DRP. 76047 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 917; C. **94**. I. 1039 u. II. 500), wonach der Kathodenraum von Elektrolyten freigehalten und das Kation durch Wasserdampf von der frei liegenden Kathode abgespült und fortgeführt wird, bei senkrechter Anordnung der Kathode ein sicheres Heranbringen des kondensierten Dampfes oder der sonstigen im Kathodenraum gebildeten Fl. an die Kathode heran u. ein schnelles Fortführen des auf der Kathode gebildeten Alkalis zu ermöglichen, sind von der Gefäfswand schräg nach unten gehende, bis zur Kathode reichende Platten angeordnet, welche aufserdem die Kathode in direkter Berührung mit dem Diaphragma halten. Um diese Berührung vollständiger zu gestalten, kann die Drahtnetzkathode gemäfs Patentschrift 109485 gewetzt werden, so dafs die vorspringenden Drahtteile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden.

Kl. 12 o. Nr. 112976 vom 1/7. 99. [10/9. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Isatosäure.* Bei der Darst. der *Isatosäure* nach den Angaben von Niementowski u. Rozánski (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1673; C. **89**. II. 501) durch Einw. von *Carboxäthylanthranilsäure* mit Chlorameisensäureäther ist ein sehr langes Kochen mit überschüssigem Chlorameisensäureester erforderlich, u. die Ausbeute an Isatosäure ist nur gering. Es wurde nun gefunden, dafs die Isatosäure in quantitativer Ausbeute entsteht, wenn man die Carboxyalkylanthranilsäuren *(o-Carboxyphenylurethane)* mit Acetylchlorid behandelt. Man erwärmt das Urethan einige Stunden auf dem Wasserbade mit Acetylchlorid und destilliert alsdann den Überschufs des letzteren ab.

Kl. 12 o. Nr. 113762 vom 2/7. 99. [14/9. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Carboxyalkylanthranilsäuren.* Die Ausbeute an sauren Carboxyalkylanthranilsäuren, $C_6H_4\cdot(CO\cdot OH)NH\cdot CO\cdot O$ (Alkyl), ist bei ihrer Darst. durch Einw. von Äthyl-, bezw. Methylalkohol auf Isatosäure (vgl. J. pr. Chem. **36**. 370—75; C. **87**. 1495) sehr gering, auch werden daneben Anthranilsäurealkylester gebildet. Es wurde nun gefunden, dafs sich die durch Einw. von Natrium- oder Kaliumalkylat in verd. alkoh. Lsg. auf am N-substituierte Halogenverbb. des Phtalimids entstehenden *Carboxyanthranilsäuredialkylester* durch Behandlung mit alkoh. Alkali in fast quantitativer Ausbeute in die Salze der sauren Carboxyanthranilsäureester überführen lassen.

Kl. 12 o. Nr. 113720 vom 24/12. 99. [12/9. 1900].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Saccharin.* Die Umsetzung von o-Sulfamidobenzoësäure in Saccharin durch Erhitzen auf 180° tritt höchstens bis zu 50% ein, da sich die andere Hälfte des Ausgangsmaterials in o-benzoësulfosaures Ammonium verwandelt:

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}(SO_2)NH_2\\CO\cdot OH\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}{>}NH + C_6H_4{<}\begin{matrix}SO_3NH_4\\CO\cdot OH\end{matrix}.$$

Auch durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoh. Lsg. von o-Sulfamidobenzoësäure (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1603; C. **87**. 955) kann Saccharin nicht in glatter Weise dargestellt werden, da sich das Saccharin dabei zum grofsen Teil weiter in o-Sulfamidobenzoësäureester verwandelt. Dagegen läfst sich Saccharin in glatter Weise quantitativ gewinnen, wenn man *o-Sulfamidobenzoësäure* oder deren Salze bei 50° nicht übersteigender Temperatur mit Chlorsulfonsäure, schwacher rauchender H_2SO_4, Schwefelsäuremonohydrat oder konz. H_2SO_4 behandelt. Da die alkal. Oxydation des Toluolsulfamids glatter verläuft, als die direkte Oxydation zu Saccharin in neutraler Lsg., ist es nunmehr vorteilhafter, das Toluolsulfamid zur Saccharingewinnung intermediär in o-Sulfamidobenzoësäure überzuführen.

Kl. 12 o. Nr. 113719 vom 10/9. 99. [7/9. 1900].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Isopropylalkohol und*

Digitized by Google

Pinakon aus Aceton. Zur Darst. von Isopropylalkohol und Pinakon wird Aceton in saurer oder alkal. wss. Lsg. elektrolytisch reduziert. Als Kathodenlauge kann z. B. ein Gemisch von 9,0 kg Aceton, 5,7 kg Schwefelsäure, 66° Bé., und 16,5 kg W. oder 5,6 kg Aceton, 1,0 kg NaOH und 21 kg W. verwendet werden. Man arbeitet zweckmäßig mit Blei- oder Kohleelektroden u. einer Spannung von 4 Amp. pro Quadratdezimeter Kathodenfläche. Das aus der Kathodenlauge gewonnene Gemisch von Isopropylalkohol u. Pinakon wird durch fraktionierte Dest. zerlegt. Man erhält so bei der Elektrolyse saurer Lsgg. etwa 40 kg Isopropylalkohol u. 20 kg Pinakon aus 100 kg Aceton, bei der Elektrolyse alkal. Lsgg. aus 100 kg Aceton ungefähr 30 kg Isopropylalkohol und nur sehr wenig Pinakon.

Kl. 12 p. Nr. 113 722 vom 3/6. 99. [10/9. 1900].
(Zus. zu DRP. 107 720 vom 25/8. 98. [C. **1900.** I. 1113].)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Alloxan und Phenolen.* Eine Reihe von Phenolen verbinden sich mit Alloxan auch ohne Zusatz eines Kondensationsmittels. So scheidet sich aus der mit *Resorcin* oder *Pyrogallol* versetzten Lsg. von *Alloxan* in h. W. schon nach wenigen Minuten das betreffende Kondensationsprodukt ab. Die beiden Prodd. haben die in dem Hauptpatent angegebenen Eigenschaften.

Kl. 12 q. Nr. 113 723 vom 15/1. 99. [19/9. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren, sowie ihrer Äther und Ester.* Durch Einw. der gemäfs Patentschrift 57 621 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. Ref. 92; C. **91.** II. 664) aus Formaldehyd u. Halogenwasserstoffsäuren erhaltenen Reaktionsprodd., insbesondere des *Chlormethylalkohols*, auf aromatische Oxycarbonsäuren bei Ggw. wasserentziehender starker SS., insbesondere konz. Halogenwasserstoffsäuren werden neue halogenartige Verbb. erhalten, welche durch die Gruppe $-CH_2X$ substituiert sind, wobei X ein Halogen bezeichnet. Dieses ist überaus leicht beweglich, so dafs es schon durch W. in der Kälte unter B. aromatischer AA. abgespalten wird. Durch Behandlung der Halogenverbb. mit AA. der Fettreihe werden die entsprechenden Äther dieser aromatischen AA. gebildet, während durch Einw. von Phenolen, bezw. Aminen wertvolle Kondensationsprodd. erhalten werden. Durch Einw. von Metallsalzen wird ein Austausch gegen den betr. Säurerest erzielt. Es ist zur Ausführung der Reaktion nicht nötig, die Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. Chlormethylalkohol, Brommethylalkohol, Jodmethylalkohol etc., zu reinigen oder zu isolieren; es lassen sich auch die bei der Einw. von Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Körpern, wie Methylal, Paraformaldehyd, Oxychlormethyläther, Oxymethylsulfosäure etc., auf konz. Halogenwasserstoffsäuren erhältlichen Rohprodd. und Laugen verwenden, und andererseits kann die B. dieser Einwirkungsprodd. bei Anwesenheit der Oxycarbonsäuren stattfinden, so dafs sie also nur intermediär entstehen und zugleich mit letzteren unter B. der neuen Körper in Rk. treten. So wird bei Einw. von 1,5 kg Salicylsäure, 10 kg höchst konz. Salzsäure u. $^3/_4$ kg Chlormethylalkohol u. Umkrystallisieren aus Bzl. eine neue S. von der Formel: $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot CH_2Cl$ in schönen glänzenden Schuppen, F. 163° erhalten, welche sich von der Salicylsäure scharf unterscheidet. Beim Esterifizieren mit Salzsäure und Methylalkohol entsteht ein Ester von der Formel: $C_6H_3CO \cdot (OCH_3) \cdot OH \cdot CH_2Cl$, F. 68° (Salicylsäuremethylester dagegen ist flüssig). Aus p-Oxybenzoësäure und Methylal wird in gleicher Weise eine neue S. aus Eg. in farblosen Nädelchen, F. 204°, erhalten. Beim Hindurchleiten eines Stromes trockener Bromwasserstoffsäure durch ein Gemisch von Salicylsäure, Formaldehyd u. starker Bromwasserstoffsäure wird eine brommethylsubstituierte S. in Form glänzender Blättchen, F. 187° erhalten; das entsprechende Prod. mit der $-CH_2J$-Gruppe bildet schwach gelb gefärbte Täfelchen, F. 184°; Methylester F. 75°; aus Chlormethylalkohol und m-Oxybenzoësäure ein Halogenmethylprod. vom F. 196°; aus β-Oxynaphtoësäure intensiv gelbe, verfilzte Nadeln, F. 200°; aus m-Kresotinsäure ein Prod. vom F. 192°; aus p-Kresotins. ein solches vom F. 169°; aus Anissäure, $\left(C_6H_4<^{COOH}_{O \cdot CH_3}\right)$ u. Chlormethylalkohol ein Prod. vom F. 173°; aus Anissäureäthylester entsteht ein Chlormethylderivat, F. 78°; ferner:

Digitized by Google

Chlormethylderivat des Gaultheriaöls, F. 98°;
„ „ Salicylsäureäthylesters, F. 96°;
„ „ p-Oxybenzoësäuremethylesters, F. 139°;
„ „ m-Kresotinsäureäthylesters, F. 169°;
„ „ β_1-β_2-Oxynaphtoësäureäthylesters, F. 116°.

Kl. 12 q. Nr. 113512 vom 15/1. 99. [15/8. 1900].

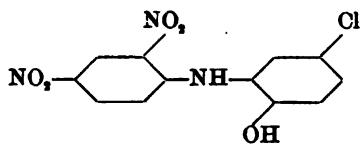
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxymethyl- und Alkoxymethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren.* Das Halogenatom der nach dem Verf. der Patentschrift 113723 (vergl. vorstehend) erhältlichen Halogenmethylderivate aromatischer Oxycarbonatsäuren setzt sich leicht mit Hydroxylgruppen, so beim Zusammenbringen mit W. oder AA., unter Austritt von Halogenwasserstoffsäuren unter B. von Oxymethylverbb. um. Aus Chlormethylsalicylsäure und kochendem W. wird so die von REIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 792) beschriebene *Saligenincarbonsäure* in großen, harten Krystallen, aus Essigäther in schön ausgebildeten Prismen, F. 142°, erhalten; beim Behandeln mit Alkohol werden aus der Chlormethylsalicylsäure (aus Lg.) bei 74° schmelzende Nadeln, mit Methylalkohol eine bei 103° schmelzende S. von der Formel: $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, erhalten. Die Prodd. dienen therapeutischen Zwecken u. als Zwischenprodd. für Farbstofferzeugung.

Kl. 22 b. Nr. 113934 vom 5/7. 99. [1/9. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoderivaten des Anthrachinons.* Die Halogenderivate der Dialphyldiamidoanthrachinone des DRP. 106227 (vgl. C. **1900**. I. 739) liefern beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure u. Borsäure sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim Erwärmen Farbstoffe, welche durch Behandeln mit anhydridhaltiger Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden gemäfs DRP. 79768 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 509 u. C. **95**. I. 1015). Eine beigefügte Tabelle giebt eine Übersicht der in der Patentschrift beschriebenen Farbstoffe.

Kl. 22 d. Nr. 113515 vom 20/10. 99. [29/8. 1900].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs.* Die Darst. dieses schwefelhaltigen, schwarzen Baumwollfarbstoffs geschieht durch Einw. von Schwefel und Schwefelalkalien in üblicher Weise auf das *Dinitrochloroxydiphenylamin* von nebenstehender Konstitution. Zur Darst. dieses bisher noch nicht bekannten Diphenylaminderivats werden 15 kg o-Amido-p-chlorphenol, in 750 l h. W. gel., mit 20,5 kg Dinitrochlorbenzol u. 11 kg Soda mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprod. in Form roter Nadeln aus, die so gut wie unl. in W., ll. in h. A. sind; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe. — Der saure Farbstoff löst sich in schwefelnatriumhaltigem W. mit tief blaugrüner Farbe auf; bei Zusatz von Natronlauge schlägt die Farbe der Lsg. nach braunviolett um. Mineralsäuren und auch Essigsäure erzeugen in der wss. Lsg. des Farbstoffs eine schwarzbraune Fällung; durch Zusatz von Kochsalzlsg. wird der Farbstoff aus seiner wss. Lsg. in Form eines grünschwarzen Nd. gefällt. In A. ist der Farbstoff unl. Wird die wss. Lsg. des Farbstoffs mit Natronlauge u. Zinkstaub erwärmt, so wird sie entfärbt, und man erhält eine hellbraun gefärbte Lsg., welche sich jedoch in Berührung mit der Luft sofort wieder tief schwarz färbt. Mit konz. Schwefelsäure liefert der neue Farbstoff eine mifsfarbene, braungrüne Lsg., deren Farbe beim Erwärmen in violettschwarz übergeht. Auf Zusatz von W., bezw. Eis entsteht in dieser Lsg. ein violettschwarzer Nd. Rauchende Schwefelsäure von 23% Anhydrid löst den Farbstoff mit schwarzgrüner Farbe auf; beim Eingiefsen dieser Lsg. in Eisw. entsteht eine violettschwarze Fällung.



Kl. 22 d. Nr. 113516 vom 11/3. 99. [29/8. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Digitized by Google

Darstellung eines schwefelhaltigen schwarzen Farbstoffs. Nach Pat. 109352 (C. **1900.** I. 296) werden durch Erhitzen des Kondensationsprod. von p-Amidophenol u. p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure mit Schwefel u. Schwefelalkalien je nach der Höhe der Schmelztemperatur verschiedene Farbstoffe — bei niederer Temp. ein blauer, bei höherer ein schwarzer — erhalten. Ähnlich verhält sich das homologe Kondensationsprod. aus p-Amidokresol und Nitrochlorbenzolsulfosäure, die *p-Oxy-m-methyl-p'-nitrodiphenylamin-o-sulfosäure* u. die daraus durch einfache Reduktion mittels Eisen u. Essigsäure erhaltene *p-Oxy-m-methyl-p'-amidodiphenylamin-o-sulfosäure*, insofern als auch hier bei niederer Temperatur ein anderer Farbstoff als bei höherer entsteht; der bei niederer Temperatur erhaltene ist hier ein Grauviolett und scheinbar geringwertig, während der bei höherer Temperatur erhaltene jedoch ebenfalls ein Schwarz, u. zwar wegen der Schönheit seiner Nüance u. seiner Farbkraft ein solches von bedeutendem Werte darstellt. Mit dem Farbstoff der französischen Patentschrift 271909, Zusatz vom 4. Juli 1898, der durch Erhitzen von *Oxytolyldinitrophenylamin* mit Schwefel und Schwefelalkalien gewonnen wird, hat der Farbstoff des vorliegenden Patentes nichts gemein; er unterscheidet sich von diesen nicht nur hinsichtlich des Ausgangsmaterials, sondern auch durch die ganz anderen Entstehungsbedingungen (höhere Temperatur) und durch seine Nüance.

Kl. 22 d. Nr. 113795 vom 18/5. 99. [29/8. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines grünschwarzen Baumwollfarbstoffs.* Durch Erhitzen der wässerigen Lsg. des Natriumsalzes der *o-Amidophenol-p-sulfosäure* in Ggw. von Salzsäure bindenden Mitteln, wie Natriumacetat oder Soda, mit der äquimolekularen Menge Dinitrochlorbenzol unter Rückflufskühlung wird beim Erkalten das Natriumsalz der *Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure* in gelbroten Kryställchen erhalten, während der Rest durch Kochsalz ausgesalzen werden kann. Durch Erhitzen dieser Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure mit Schwefel und Schwefelalkali in üblicher Weise wird ein grünschwarzer Baumwollfarbstoff erhalten von grofser Lichtechtheit u. Beständigkeit gegen SS., Seife u. Alkalien. Die Färbungen können auf der Faser mit Chromaten, Kupfersalzen etc. nachbehandelt werden, ohne dafs hierbei jedoch eine Änderung der Nüance oder weitere Erhöhung der Echtheitseigenschaften erfolgte. Hierdurch unterscheidet sich der vorliegende Farbstoff wesentlich von dem aus o-Nitrophenol, Schwefel und Ätznatronlauge gemäfs DRP. 85330 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 318 und C. **96.** I. 1288) dargestellten, welcher zunächst aufserordentlich waschunechte Färbungen ergiebt, die bei nachträglicher Chromierung zwar waschechter, aber gleichzeitig so rotbronzig werden, dafs sie praktisch kaum verwendbar sind. Gegenüber den Farbstoffen des DRP. 103861 (vgl. C. **99.** II. 854) u. der französischen Patentschrift 283559, welche beide Derivate des p-Amidophenols sind und Baumwolle in blauschwarzen Tönen anfärben, ist der neue Farbstoff durch seine hervorragend schöne grüne Nüance ausgezeichnet.

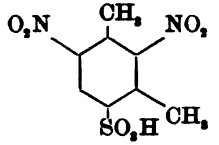
Kl. 22 d. Nr. 113893 vom 22/9. 1900. [3/9. 1900].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe.* Bei der Darst. der substantiven Schwefelfarbstoffe aus aromatischen Polyamido-, Oxyamido-, Amidosulfo-, Oxyamidosulfo- etc. Körpern werden der Regel nach diese Körper mit Schwefel oder mit Schwefel u. Schwefelnatrium geschmolzen. Nur nach DRP. 103646 (vgl. C. **99.** II. 639) u. franz. Pat. 271388 wird der Schwefel durch Chlorschwefel ersetzt, der direkt auf eine einzige, den Farbstoff liefernde Substanz einwirkt, und ebenso hat Bernthsen Chlorschwefel anstatt Schwefel bei der Darst. des Thiodiphenylamins (Liebig's Ann. **230.** 73—211) benutzt. Nach vorliegender Erfindung werden die Einwirkungsprodd. des Chlorschwefels auf einfache aromatische Substanzen wie Anilin oder Phenol mit zusammengesetzten aromatischen Polyamido- oder Oxyamidokörpern zur Rk. gebracht und die so erhaltenen Stoffe der Einw. von Schwefelnatrium unterworfen. Die Patentschrift beschreibt die Farbstoffe aus Chlorschwefel und Phenol, Kresol und Anilinchlorhydrat einerseits und p-Phenylendiamin, p-Amidophenol und o-p-Diamido-p'-oxydiphenylamin andererseits; dieselben färben in grauen bis rein schwarzen Nuancen je nach der Stärke der Ausfärbungen (1—20%). Eine der Patentschrift angefügte Tabelle giebt eine Übersicht der Eigenschaften der neuen Farbstoffe.

Digitized by Google

Kl. 22 d. Nr. 113 945 vom 28/3. 99. [29/8. 1900].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffes.* Die durch Sulfurierung und nachfolgende zweifache Nitrierung von m-Xylol erhaltene *Dinitroxylolsulfosäure* von nebenstehender Konstitution giebt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen ungebeizte Baumwolle sattbraun färbenden Farbstoff, welcher sich von dem in gleicher Weise aus *Dinitrotoluolsulfosäure* gemäfs dem amerikanischen Patent 606 193 erhaltenen durch seine tiefbraunere Nüance auszeichnet.



Kl. 22 f. Nr. 113706 vom 9/6. 99. [12/9. 1900].

Schroeder & Stadelmann, Oberlahnstein a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Eisenoxyd und anderen Metalloxyden.* Die krystallisierten Sulfate des Eisenoxyduls und anderer Metalloxyde werden mit Hilfe einer hydraulischen oder sonstigen Presse unter hohem Druck zu Ziegeln gepreſst, worauf man diese an trockener Luft erhärten läſst und, nachdem sie klingend hart geworden sind, in einem Röstofen je nach der zu erzielenden Nuance bei einer Temperatur zwischen 600—1300° glüht, worauf das Glühprod. auf nassem Wege in bekannter Weise weiter verarbeitet u. nach dem Trocknen gepulvert wird, wodurch ein viel zarteres, duftigeres, um ca. 10—15% voluminöseres und um ebensoviel ausgiebigeres Oxyd (insbesondere Eisenoxyd) erhalten werden soll als die jetzt im Handel befindlichen Sorten.

Kl. 22 g. Nr. 113677 vom 4/6. 97. [13/9. 1900].

James Wheeler, Ilfracombe (England), *Verfahren und Apparat zur Herstellung betulinhaltiger Häutchen auf Gegenständen beliebiger Art.* Diese zum Schutz gegen Säuren zu Ätzungszwecken, zum Schutz gegen Feuchtigkeit, Insektenangriffe u. dgl. dienenden Häutchen werden dadurch hervorgebracht, daſs man den durch flammlose Verbrennung von Birkenrindenepidermis — und zwar vorzugsweise von der Weiſsbirke (Betula alba) — in Mischung mit Salpeter erzeugten Rauch auf die betreffenden Gegenstände sich niederschlagen läſst. Die zu verbrennende Mischung aus Salpeter und Birkenrindenepidermis wird zu Täfelchen geformt und gepreſst. Je nachdem man poröse undurchsichtige Häutchen oder nicht poröse durchsichtige Häutchen zu Ätzungszwecken oder nicht poröse durchsichtige Häutchen gegen Feuchtigkeit, Insekten u. dgl. herstellen will, giebt man den Täfelchen einen gröſseren oder geringeren Gehalt an Salpeter. In den beiden ersten Fällen muſs der Brennstoff ca. 8% Salpeter, im dritten Falle ca. 1—4% enthalten, während für die netzartigen durchsichtigen Häutchen 1—2% genügen. Diese Brennstofftäfelchen werden dann behufs Herstellung poröser undurchsichtiger Häutchen in einer Lampe so angeordnet, daſs um jedes ein Luftraum frei bleibt, während sie für die Herstellung nicht poröser oder netzartiger, durchsichtiger Häutchen dicht neben einander, jedoch so gestellt werden müssen, daſs selbst beim Anschwellen infolge der Hitze noch Raum für die richtige Rauchentwickelung vorhanden ist. Alsdann verbrennt man die Täfelchen, ohne daſs es dabei zu einer Flammenentwickelung kommt, filtriert den sich entwickelnden Rauch und läſst ihn auf die zu überziehenden Gegenstände sich niederschlagen.

Kl. 22 g. Nr. 113915 vom 6/6. 99. [7/9. 1900].

Luigi Chialiva & Jules Dupont, Ecouer, *Verfahren zur Herstellung eines Fixatifs.* Das neue Fixatif besteht aus einer Lsg. von Caseïn in Methylalkohol und wird zur Befestigung von Zeichnungen in Pastell, Kohle u. dgl. in feinem Staubregen mittels irgend eines Zerstäubers aufgetragen. Erhalten wird eine solche Lsg. zweckmäſsig dadurch, daſs man eine in bekannter Weise hergestellte wss. Caseïnboraxlsg. mit acetonfreiem Methylalkohol versetzt und nach längerem Stehen von den Abscheidungen trennt. Der Lsg. kann vorteilhaft etwas A. oder Ä. hinzugefügt werden.

Kl. 22 h. Nr. 112 857 vom 17/11. 99. [27/8. 1900].

Benno Pfeiffer, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Schellacklösungen.* Um

Digitized by Google

eine schnelle und vollständige Auflösung des Schellacks in dem zur Herstellung der Schellacklsgg. dienenden Spiritus zu erzielen, wird der in einen Siebkorb eingefüllte Schellack zunächst in den in einem geschlossenen, mit Rückflufskühler versehenen Gefäfs erhitzten Spiritus eingetaucht, solange sich noch Schellack lösen will. Sobald dies nicht mehr geschieht, wird der Siebkorb mit dem Schellackrest aus dem Spiritus (aber innerhalb des Gefäfses) herausgehoben, der Spiritus zum kräftigen Sieden erhitzt, wonach der aus dem Rückflufskühler zurückfliefsende, kondensierte, reine Spiritus auf den im Siebkorb noch befindlichen Schellack fällt, ihn löst und zu dem im Gefäfs schon befindlichen gelösten Lack fliefst.

Kl. 22 i. Nr. 113636 vom 9/5. 99. [3/9. 1900].

Raphael Eduard Liesegang, Düsseldorf, *Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Dextrin.* Um aus festem Dextrin in möglichst kurzer Zeit eine konz., stark klebende Lsg. zu erhalten, war es bisher notwendig, das Dextrin mit kochendem W. zu behandeln. Nach vorliegender Erfindung kann man die Anwendung von h. W. zum Auflösen des Dextrins entbehren, wenn man Dextrin mit wasserlöslichen Kalksalzen versetzt, wodurch dasselbe von k. W. schnell und in grofser Menge aufgelöst wird. Besonders eignet sich für den vorliegenden Zweck der salpetersaure Kalk. Eine Mischung von 800 g Dextrin und 200 g salpetersaurem Kalk giebt mit 1 l kaltem W. sofort eine sehr gut klebende M. Die so erhaltenen Lsgg. sollen aufserdem sehr geeignet zur Darst. von Aquarellfarben sein.

Kl. 30 h. Nr. 113811 vom 14/12. 99. [25/8. 1900].

Franz Hofmeister und **Otto von Fürth**, Strafsburg i/Elsafs, *Darstellung der Eisenverbindung der blutdrucksteigernden Substanz der Nebennieren.* Die aus Nebennieren gewonnenen, gemäfs Patentschrift 103865 (vgl. C. **99**. II. 925) durch Reduktion haltbar gemachte blutdrucksteigernde Substanz wird in methylalkoholischer Lsg. mit Eisenchlorid versetzt, worauf mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert und der zuerst entstandene dunkel gefärbte Nd. abfiltriert wird. Beim Alkalischmachen des smaragdgrün gefärbten Filtrats durch weiteren Ammoniakzusatz scheidet sich die Eisenverb. der blutdrucksteigernden Substanz in karminroten Flocken ab, welche abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und in S. gelöst werden. Die salzsaure u. schwefelsaure Lsg. ist von grofser Haltbarkeit. Nach genauer Neutralisation mit Sodalsg. zeigt sie die charakteristische, örtliche, gefäfsverengende und blutdrucksteigernde Wirkung der Nebennierenextrakte in gröfster Intensität.

Kl. 39 b. Nr. 113638 vom 30/8. 98. [12/9. 1900].

Gustave Verberckmoes, Paris, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Gummi.* Natürliches Gummi wird mit einem Gummisurrogat vermittelst einer konsistenten Masse, welche aus ca. 6% konz. Sodalauge, ca. 5% Ölsäure und ca. 89% rohem St. Champöl besteht, verbunden. Das Surrogat besteht aus ca. 40% in h. W. gel. Gelatine, ca. 25% Glycerin, 3% Kalkphosphat, 1% Tanninlsg. und ca. 6% Erdpech (Bitumen), welche Bestandteile in h. Zustande in geeigneter Weise gemischt werden. Das St. Champöl ist ein Destillationsprodukt, welches aus bei Ain im Dep. Ain in Frankreich vorkommenden bituminösen Mineralprodd. gewonnen wird; es wurde bisher seiner zusammenziehenden und desinfizierenden Eigenschaften wegen nur für therapeutische Zwecke verwandt und verbindet sich leicht mit Lsgg. von Glycerin und Gelatine.

Kl. 40 a. Nr. 113145 vom 2/11. 98. [25/7. 1900].

Joseph Diether, Niederlahnstein, und **Maximilian Merz**, Call i. d. E., *Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze.* Die Lsg. der Sulfosalze, welche beim Aufschliefsen goldhaltiger Erze durch Schmelzen mit Schwefel und Alkalisulfid oder auch mit Alkalisulfat und Kohle und Abschrecken der glühenden M. in k. W. erhalten wird, enthält das Gold und Schwefeleisen in kolloidaler Form gelöst, und es gelingt daher, entsprechend dem bekannten Verhalten kolloidaler Lsgg., den kolloidal gelösten Körper oftmals bei Zusatz ganz indifferenter Stoffe als Nd. fallen zu lassen, leicht beide kolloidal gelöste Körper, u. zwar durch Einrühren von feinverteiltem Schwefel bis zur Sättigung der Lsg., zur Ausscheidung zu bringen. Sollte die Fällung nicht vollständig sein, so genügt eine mäfsige Verdünnung der Lsg. mit W., um die Trennung des Goldes

Digitized by Google

von den schädlichen Elementen mit Sicherheit zu erreichen. An Stelle des Schwefels können auch H_2S oder hoch geschwefelte Sulfide der Alkalien u. Erdalkalien, soweit sie l. sind u. die M. des Nd. nicht zu sehr vergrößern, angewendet werden. Ein Teil des Schwefeleisens ist nicht kolloidal gelöst, sondern schwebt in feiner Verteilung in der Lsg. und wirkt günstig auf die Abscheidung des Goldes ein.

Kl. 40 a. Nr. 113711 vom 10/12. 98. [6/9. 1900].

Josef Diether, Niederlahnstein, u. **Maximilian Merz**, Call i. d. E., *Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur etc. bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze durch Aufschließen mittels Alkalisulfid und Schwefel.* Es ist gefunden worden, daß das Einrühren von Schwefel in die Lsg. der Sulfosalze gemäß Patentschrift 113145 (vorst.) zur Abscheidung des kolloidal gelösten Goldes nicht erforderlich ist, daß vielmehr beim längeren Stehen ein Gelatinieren der Lsg. infolge freiwilligen Ausscheidens des Goldes eintritt, wenn beim Schmelzen des Erzes ein Überschuß von Alkalisulfid angewendet u. mit möglichst wenig W. gearbeitet wird; je geringer die Konzentrationen, um so schwieriger tritt das Gelatinieren ein. Es gelingt dann, durch einfaches Abfiltrieren in Filterpressen das Gemisch von Schwefeleisen und Gold von der Lsg. der übrigen Sulfosalze (Arsen, Antimon, Tellur) zu trennen und aus der Mischung das Gold mit Cyankalium zu extrahieren. Das Eintreten des Gelatinierens der Lsg. kann durch Einrühren geringer Schwefelmengen wesentlich beschleunigt werden.

Kl. 40 b. Nr. 113935 vom 7/3. 99. [7/9. 1900].

Deutsche Magnalium-Gesellschaft mit beschr. Haftpflicht, Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums.* Wendet man bei Herstellung der aus der Patentschrift 105502 (vgl. C. **1900**. I. 80) bekannten (Magnalium-)Legierung aus Aluminium und Magnesium nicht die dort angegebenen Mengenverhältnisse an, sondern geht mit dem Magnesiumgehalt auf 10—2 Tle. Magnesium auf 100 Tle. Aluminium herab, so läßt sich eine solche Legierung nicht mehr wie die nach Patent 105502 mit schneidenden Werkzeugen bearbeiten u. schmiert beim Feilen wie Reinaluminium. Wird sie aber einem Verdichtungsprozeß durch Walzen, Ziehen, Pressen etc. unterworfen, so erlangt sie die Eigenschaft, sich mit schneidenden Werkzeugen bearbeiten zu lassen in gleicher Weise, wie die Magnaliumlegierung mit dem höheren Magnesiumgehalt nach DRP. 105502. Bei Ausführung des Verdichtungsprozesses werden die Materialstücke ein oder mehrere Male kalt durch die Walzen hindurchgezogen, dann auf etwa 400—500° C. erhitzt, wiederum ein bis mehrere Male kalt gewalzt und so abwechselnd fort, bis die gewünschte Materialstärke erreicht ist. Eine Legierung aus 3—5 Tln. Magnesium auf 100 Tle. Aluminium hat die günstigsten Resultate beim Auswalzen ergeben; auch bei einem Zusatz von anderen Metallen, z. B. Antimon, Arsen etc., behält diese Legierung ihre Härtungsfähigkeit durch Materialverdichtung bei.

Kl. 48 b. Nr. 113816 vom 16/12. 98. [5/9. 1900].

Eduard Mies, Rüdesheim, Rheinhessen, *Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium.* Es gelingt bisher noch nicht, haltbare Metallniederschläge auf Aluminium zu erzeugen, insbesondere liefert die vorherige Amalgamierung u. auch das Eintauchen in Kalilauge vor dem Galvanisieren keine solchen Ndd. Dies soll aber nach vorliegender Erfindung dadurch erreicht werden, daß die Aluminiumgegenstände vor dem Galvanisieren mit einer durch Schwefelsäure angesäuerte Lsg. von Natriumphosphat und Magnesiumsulfat 5 Min. erhitzt, mit W. abgespült u. hierauf erst in den bekannten Metallsalzbädern (Kupfer, Zink, Zinn etc.) der Einw. des elektrischen Stromes unterworfen werden. Durch das Kochen mit den genannten Salzlsgg. soll die Struktur des Aluminiums derartig (physikalisch, nicht chemisch) verändert werden, daß es leicht aufnahmefähig für andere Metalle wird u. dieselben dauernd und untrennbar festhält. Außer auf galvanischem Wege kann das in beschriebener Weise vorbehandelte Aluminium auch durch einfaches Eintauchen in das betreffende Metallbad (z. B. Zinn-, Zink-, Kupfer-, Nickelbad) mit dem Metallüberzug versehen werden.

Schluß der Redaktion: den 17. September 1900.

Digitized by Google

Namenregister.

Adie, R. H. 782.
Aweng, E. 766.
Baert, C. G. 774.
Barnes, H. T. 755.
Barnes, J. 757.
Beddow, F. 764.
Behrens, J. 769.
Berti, P. 757.
Bertrand, G. 762.
Blanc, G. 765.
Blattner, N. 780.
Bonty, E. 755.
Brasseur, J. 780.
Bruhns, W. 760.
Bruni, G. 757.
Buck, D. M. 761.
Burgess, H. E. 779.
Cavalier, J. 762.
Cazeneuve, P. 782.
Chapman, A. C. 779.
Collie, J. N. 767.
Darmstädter, F. 782.
Dawson, H. M. 757.
Demichel 754.
Derennes, E. 774.
Duchacek, F. 773.
Ebs, K. 756.
Erdmann, E. 766.
Felli, F. 753.
Frape, G. S. 777.
Frerichs, G. 782. 785.
Frerichs, H. 782.
Fricke, E. 769.
Friedel, J. 769.
Friedenthal, H. 771.
Goldstein, E. 756.
Gordin 784.
Gorni, F. 757.
Grassi, G. 761. 763.
Haber, F. 758.
Hansen, C. 778.
Haywood, J. K. 781.
Henriques, V. 778.
Höber, R. 770.
Hoppe, P. 777.
Kahlenberg, L. 755.
Klimont, J. 787.
Kreidl, A. 779. 780.
Kreitling 754.
Küsel, G. C. 773.
Leach, A. E. 786.
Leroy, E. 767.
Long, J. H. 770.
Lunge, G. 755.
Mabery, C. F. 761.
Mac Crae, J. 762.
Marchlewski, L. 769.
Massee, A. 774.
Mastbaum, H. 779.
Medwedew, A. 771.
Meisner, R. 771.
Monke, H. 760.
Nauss, A. O. 785.
Pagel, C. 784.
Panormow, A. 770.
Paternò, E. 767.
Patterson, T. S. 762.
Pennington, M. E. 773.
Pitra, J. 773.
Prescott 784.
Prost, E. 762.
Raschig, F. 783.
Reinitzer, F. 772.
Reinsch, A. 774.
Rogóyski, G. 776.
Ruhemann, S. 764.
Rupp, E. 780.
Schiavo-Leni, F. 761.
Schunck, C. A. 769.
Schweissinger, O. 753.
Severin, E. C. 763.
Seyda, A. 785.
Southerden, F. 753.
Steele, B. D. 767.
Stoklasa, J. 773.
Stoutjesdijk, B. 774.
Streatfeild, F. W. 753.
Stuber, E. 759.
Täuber, C. 758.
Taylor, E. 757.
Tormarchio, G. 763.
Urbasch, O. 756.
Vandevelde, A. J. J. 783
Vaubel, W. 763.
Vogtherr, M. 781.
Walbaum, H. 766.
Walker, J. 782.
Wambrunn, Quilitz & Co. 754.
Welmans, P. 786.
Williams, P. 757.
Winberg, H. L. O. 777.
Winton, A. L. 783.
Wollny, E. 776.
Wood, T. B. 782.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: **24. September 1900.**

22a. L. 13907. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus Acetyl-p-amidobenzol-azo-α-naphtylamin. Levinstein Limited, Manchester. 15/1. 1900.

22b. F. 12101. **Anthrachinonderivate**, Verfahren zur Darstellung basischer —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/7. 99.

40b. D. 10006. **Kupfer**, Verfahren zum Vereinigen von — od. Kupferlegierungen mit einem anderen Metall. Wilhelm Dame, Berlin. 29/7. 99.

27. September 1900.

12d. K. 17980. **Filter.** Arthur Ernst Krause, Jersey, Hudson County, New Jersey, V. St. A. 12/4. 99.

12o. F. 12449. **Thioharnstoffe**, Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden — der Naphtalinreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5/12. 99.

12o. F. 12680. **Dinitronaphtalinsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27/2. 1900.

12o. K. 18666. **Säureanhydride**, Verfahren zur Darstellung gemischter —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 5/10. 99.

12p. K. 18120. **Wismutheiweissverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 19/5. 99.

12q. K. 18796. **Chinon und Hydrochinon**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Theodor Kempf, Charlottenburg. 9/11. 99.

12r. G. 13437. **Kekerol**, Neuerung in dem Verfahren der — mit Gewinnung von Nebenprodukten. Gewerkschaft König Ludwig, Bruch i. Westf. 7/5. 99.

Klasse:

16. L. 13656. **Dünger**, Verfahren zur Konservierung von —. Fritz Lucke, Halle a. S. 12/10. 99.

16. M. 17386. **Dünger**, Verfahren zur Herstellung von künstlichem — aus Strassenkehricht, Haus- und Küchenabfällen und Schwefelsäure. Jacob Messinger, Ladenburg a/Neckar, Baden. 19/10. 99.

22a. B. 22795. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus Nitro-p-amidophenolsulfosäure; Zusatz zur Anm. B. 22310. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 31/5. 98.

22a. B. 22965. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus Nitro-o-amidophenolsulfosäure; Zusatz zur Anm. B. 22310. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6/7. 98.

22a. B. 23247. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus Nitroamidophenolen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 19/8. 98.

22a. B. 23984. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus Nitroamidophenol; Zus. z. Anm. B. 23247. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/12. 98.

22a. F. 12386. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von substantiven — aus Carbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/11. 99.

49f. K. 19295. **Aluminium**, Verfahren zum Löthen von — und Aluminium-Legierungen. Ferd. Krieger, Berlin. 10/8. 1900.

53e. S. 12552. **Milch**, Verfahren zur Herstellung einer leichtverdaulichen, als Säuglingsnahrung geeigneten —. Salomon Székely, Budapest. 10/6. 99.

Digitized by Google

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.
D. Müller & Co., Hamburg.

4 schmiedeeiserne Kochtöpfe

2 m hoch, 1¼ m l. W., 14 mm Wandstärke, unterer Theil aus dem Ganzen, billig zu verkaufen durch **E. E. Meyer, Chemnitz.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

Hierzu eine Beilage vom **Frankfurter Metallwerk J. Patrick, Frankfurt a/M.**, betreffend: **Patrick's Original-Oelwaschapparat.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Digitized by Google

Nr. 15. 1900. Bd. II.
S. 801—832.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Hanpoke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Wor in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Ernst Beckmann, Über Spektrallampen 801. — Walther Gb, Rührer und Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluſs 801. — O. Böttcher, Ersatz er Wasserbäder und Sandbäder durch Asbestluftbäder 802.

Allgemeine und physikalische Chemie. Ernst Cohen, Die Metastabilität des Westonkadmiumelements etc. 802; Zur Thermodynamik der Normalelemente 803. — Sydney Young und Emily C. Fortey, Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten n Diisopropyl und Diisobutyl 803. — Sydney Young, Dampfdruck, spezifisches Volum nd kritische Konstanten des Normaloktans 804. — A. Gockel, Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen 804. — F. Kohlrausch, Modell ur Ionenbewegung 804. — Louis Kahlenberg, Die Beziehung des Geschmackes saurer alze zu ihrem Dissociationsgrade 805. — W. Spring, Über Flockung getrübter Mittel 805. — Alex. de Hemptinne, Übt der Magnetismus einen Einfluſs auf chemische Reaktionen aus? 805.

Anorganische Chemie. H. Rosenbusch, Krystallographische Unters. der Stickstoffmetalle 806. — Rodolfo Namias, Über die Persulfate etc. 806. — J. Volhard, Einwirkung der Jodide etc. auf schweflige Säure 807. — A. P. Saunders, Die allotropen Formen des Selens 807. — Marcel Nothomb, Dissociation des Antimonpentachlorids 808. — F. Auerbach, Über die Härte der Metalle 808. — F. Jules Micheli, Elektromotorische Kraft etc. des Chroms 809. — Edm. van Aubel, Über die physikalischen Eigenschaften von Kobalt und Nickel nach neueren Arbeiten 810. — Edmund H. Miller und Henry Fisher, Über Blei- und Kadmiumferrocyanide 810. — E. H. Kraus, Über Kaliumquecksilberchlorid 810. — Marcel Delépine, Reduktion des Wolframsäureanhydrids durch Zink etc. 810. — G. Bartalini, Messungen der Alaune des Titansesquioxyds 810. — A. Miolati und . Bellucci, Über das Platintetrabromid 810.

Organische Chemie. Emilio Gabutti, Acetat des Bromals etc. 811. — Carlo Formenti, Erstarrung von Aceton 811. — A. W. K. de Jong, Krystallographische und optische Eigenschaften der α-Acetamidopropionsäure 811. — Leo Vignon, Über die Nitrocellulosen 811. — Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, Einfluſs der Stellung verschiedener Chromogene im Molekül auf die Nüance etc. der Farbstoffe 812. — Mario Betti, Unbeständige Isomerien unter den Azoderivaten des β-Naphtols 812. — F. Kehrmann, Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Isomeren des Rosindulins 813.

Digitized by Google

Mineralogische und geologische Chemie. Carlo Rimatori, Über Chabasite von Sardinien etc. 814. — G. A. Goyder, Über Sulvanit, ein neues Mineral 814. — H. L. Bowman, Zur Kenntnis des Monazits 815. — E. von Seyfried, Augit aus Tephrit des Kreuzberges in der Rhön 815. — O. A. Derby, Über den Monazit 815. — L. L. Penfield und W. E. Ford, Bemerkenswerte Ausbildungen von Kalkspatkrystallen 816. — F. Auerbach, Über die Elastizität etc. von krystallisierter, amorpher und wasserhaltiger Kieselsäure 816. — P. Termier, Phrasem von Lazer 817; Roter Apatit 817; Über Vergesellschaftung von Epidot und Zoisit etc. 817. — J. H. L. Vogt, Weitere Unterss. über die Ausscheidungen von Titaneisenerzen in basischen Eruptivgesteinen 818. — A. Lacroix, Die Nephelingesteine des Puy de Saint-Sandoux 819. — H. Fresenius, Chemische Untersuchung des Kiedricher Sprudels 820.

Analytische Chemie. Jules Wolff, Ein neuer Indikator für die Acidimetrie etc. 820. — H. Courtonne, Ferrisalicylat als neuer Indikator für die Acidimetrie 820. — N. Blattner und J. Brasseur, Methode zur Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat nebeneinander 820. — Schucht, Apparat zur Vorausbestimmung des Rückganges in Superphosphaten 820. — F. A. Gooch und Julia C. Morris, Jodometrische Bestimmung der Arsensäure 820. — Raulin, Bestimmung des Kaliums durch Phosphormolybdänsäure 821. — R. Grassini, Neue Farbenreaktion des Alkohols 821. — Carl Böttinger, Zum Nachweis von Aldehyd in Gärungsessig 821. — A. Bianchi, Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin 822. — J. Bellier, Nachweis u. Bestimmung des Dulcins in Nahrungsmitteln 822. — Jules Wolff, Zusammensetzung und Unters. der Zichorienwurzel 822.

Technische Chemie. C. Elschner, Über Verwertung der Fluorgase der Superphosphatfabrikation 823. — O. Rebuffat, Einwirkung von Meerwasser auf die Puzzolanmörtel 824; Konstitution der hydraulischen Cemente 824; Die künstlichen Puzzolane 824. — F. Strohmer, H. Briem u. A. Stift, Mehrjährige Zuckerrüben etc. 824. — K. Andrlik, Über Citronensäure im Saturationsschlamm 825. — L. Schlein, Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für Denaturierungsholzgeist 825. — Häpke, Gefährliche Bleichmittel 825. — Heinrich Seidel, Über Sulfitcelluloseablauge 826.

Patente 826. — **Neue Patente** 829.

Namenregister.

Andrlik, K. 825.
Aubel, E. van 810.
Auerbach, F. 808. 816.
Bartalini, G. 810.
Beckmann, E. 801.
Bellier, J. 822.
Bellucci, I. 810.
Betti, M. 812.
Bianchi, A. 822.
Blattner, N. 820.
Böttcher, O. 802.
Böttinger, C. 821.
Bowman, H. L. 815.
Brasseur, J. 820.
Briem, H. 824.
Cohen, E. 802. 803.
Courtonne, H. 820.
Crépieux, P. 812.
Delépine, M. 810.
Derby, O. A. 815.
Elschner, C. 823.
Fisher, H. 810.
Ford, W. E. 816.
Formenti, C. 811.
Fortey, E. C. 803.
Fresenius, H. 820.
Gabutti, E. 811.
Gockel, A. 804.
Gooch, F. A. 820.
Goyder, C. A. 814.
Grassini, R. 821.
Häpke 825.
Hemptinne, A. de 805.
Jong, A. W. K. de 811.
Kahlenberg, L. 805.
Kehrmann, F. 813.
Kohlrausch, F. 804.
Kraus, E. H. 810.
Lacroix, A. 819.
Leoncini, G. 812.
Löb, W. 801.
Micheli, F. J. 809.
Miller, E. H. 810.
Miolati, A. 810.
Morris, J. C. 820.
Namias, R. 806.
Nothomb, M. 808.
Penfield, L. L. 816.
Raulin 821.
Rebuffat, O. 824.
Reverdin, F. 812.
Rimatori, C. 814.
Rosenbusch, H. 806.
Saunders, A. P. 807.
Schlein, L. 825.
Schucht 820.
Seidel, H. 826.
Seyfried, E. v. 815.
Spring, W. 805.
Stift, A. 824.
Strohmer, F. 824.
Termier, P. 817.
Vignon, L. 811.
Vogt, J. H. L. 818.
Volhard, J. 807.
Wolff, J. 820. 822.
Young, S. 803. 804.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tag der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 1. Oktober 1900.

12o. K. 18879. $\alpha_1\beta_2\alpha_4$-Trinitronaphtalin, Verfahren zur Darstellung des — neben $a_1\alpha_5$-Dinitronaphtalin. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 1/12. 99.

12p. U. 1364. Naphtacridin, Verfahren zur Darstellung von Derivaten des —. Dr. Fritz Ullmann, Genf. 3/8. 98.

22a. C. 7201. Farbstoffe, Verfahren zur Darstellung von — aus Dinitrostilbendisulfosäure. The Clayton Aniline Co., Limd., Clayton b. Manchester. 3/12. 97.

22g. T. 6530. Viscose, Abänderung des Verfahrens zur Herstellung des als — bekannten Cellulosepräparates. Eduard Thomas, Jean Bonavita und M. Olivier, Paris. 17/8. 99.

Klasse:

22g. V. 3686. Ölbilder, Verfahren zum Konservieren von —. Eugen Voss, Königsberg i. Pr. 16/9. 99.

4. Oktober 1900.

1a. S. 12903. Phosphathaltige Kreide, Verfahren zur Anreicherung von — und anderen gleichartigen Stoffen. A. Emile Sonzé und Ernest Ledieu, Eterpigny, Depart. Somme, Frankreich. 27/9. 99.

8k. C. 8888. Färben, Verfahren zur Vorbereitung von Pelzen zum —. Leopold Cassella & Co. Frankfurt a. M. 12/8. 1900.

8k. C. 8954. Färben von Baumwolle, Verfahren zum — mit direktfärbenden Schwefel-Farb

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 15. 10. Oktober.

Apparate.

Ernst Beckmann, *Über Spektrallampen I.* Das Prinzip der vom Vf. angegebenen Verf. zur Erzeugung leuchtender Flammen besteht in der Zerstäubung der Lsg. eines Salzes des betreffenden Metalles unter einer Flamme. Diese Zerstäubung kann z. B. dadurch bewirkt werden, daſs man Luft durch ein möglichst feinporiges Gebilde hindurchpreſst. Als besonders zweckmäſsig haben sich poröse Porzellanröhrchen erwiesen. Der Durchtritt des Gases, welcher durch Eintauchen in W. sehr verlangsamt wird, kann durch vorheriges Tränken mit Fll. von kleinerer Oberflächenspannung wie AA., Ä., Aceton, Essigsäure oder Bzl. sehr erleichtert werden. Ä. und Bzl. sind jedoch deshalb weniger geeignet, weil sie wegen der geringeren Löslichkeit in W. Anlaſs zu Schaumbildung geben, welcher ein Hindernis für den Transport der Gasbläschen in die Flamme ist. Die verschiedenen Gase zeigen nicht erhebliche Unterschiede in der Durchlässigkeit.

Ein anderes Verf. besteht in der elektrolytischen Entw. von Wasserstoff oder Sauerstoff aus einer Lsg., welche die Metallsalze enthält.

Eine vollständigere Beschreibung des Verf. ist nur bei gleichzeitiger Abbildung der benötigten App. möglich. Über die Einrichtung des Brenners ist zu erwähnen, daſs das Zerstäubungsröhrchen dicht in eine oben offene Küvette eingesetzt ist, in welche die Salzlsg. gebracht wird. Oberhalb des Randes der Küvette münden die Brennertüllen, welche auf dem entsprechend gebogenen Gabelaufsatze eines Brenners angebracht werden können. Die Reinigung der Röhrchen ist leicht dadurch zu bewirken, daſs W. durchgesaugt wird. Die Drucke, welche bestehen müssen, um ein Gas wirkungsvoll durch die Poren zu drücken, betragen zwischen 0,65—2 Atmosphären, je nachdem die Röhrchen mit A., mit Gemischen von A. und W. oder mit W. getränkt sind. An diese Mitteilung werden sich weitere anschlieſsen. Die App. werden von Franz Hugershoff, Leipzig, geliefert. (Z. physik. Ch. **34**. 593—611. 7/9. Leipzig. Lab. f. angew. Chem.) Böttger.

Walther Löb, *Rührer und Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluſs.* Zum Verständnis der beistehend abgebildeten Apparate (Fig. 33 u. 34) ist folgendes zu erwähnen. Der Elektrolyt *A* befindet sich in einem durch den Gummistopfen *B* verschlossenen Gefäſse. In *B* ist das aus Glas oder einem durch Quecksilber nicht angreifbaren Metall bestehende Lager *C* befestigt, durch welches ein Witt'scher Rührer geführt ist. Der luftdichte Abschluſs des Raumes zwischen *C* u. *D* (der Welle des Rührers) wird durch Quecksilber bewirkt, welches in das über der Kugel des Rührers angeschmolzene kelchartige Gefäſs *F* (Fig. 33) gebracht wird.

Der in Fig. 34 dargestellte App. ist so konstruiert, daſs die Elektrode als Rührvorrichtung dient. Die Stromzuführung ist leicht zu verstehen. Die Röhrenteile *O* und *F* sind mit Quecksilber gefüllt, indem *K* als Stromleitung, *G* als Verschluſs dient. *H* sind Platinspitzen, die durch den Nickeldraht *J* in der röhrenförmigen Welle *D* verbunden sind. Als Elektroden wurden Hülsen aus verschiedenem Material, Nickel, Nickeldrahtnetz, Kupfer etc. verwendet. Die Verb. geschieht durch

Digitized by Google

Aufschieben auf den Platinstift *H*. Zur Verstärkung der Rührung sind die Flügel *E*, aus demselben Metall, angebracht. Lieferant der App. ist FRANZ MÜLLER, Bonn. (Z. f. Elektrochemie **7**. 117—19. 11/9. Bonn. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

O. Böttcher, *Ersatz der Wasserbäder und Sandbäder durch Asbestluftbäder.* Auf eine Asbestplatte von 150 × 150 oder 180 × 180 und 1,5 mm Stärke wird ein 30—40 mm hoher Asbestring (3—4 mm Stärke) von verschiedenem Durchmesser, je nach der Gröfse der Abdampfschalen, gesetzt und die Asbestplatte durch einen einfachen Bunsenbrenner oder besser durch einen Finkenerbrenner mit Sternaufsatz erwärmt, durch welchen die Höhe der Temperatur im Luftbade innerhalb des Asbestringes beliebig reguliert werden kann. Mufs das Abdampfen bei bestimmten Temperaturen vorgenommen werden, so kann man seitlich in den Asbestring ein kleines Loch zur Einführung eines Thermometers bohren und letzteres durch Regulierung des Brenners auf die verlangte Temperatur einstellen. Die Asbestluftbäder, welche sich bestens bewährt haben, sind von FRANZ HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen. Die Asbestplatte ist von Zeit zu Zeit zu erneuern. Nimmt man anstatt ihrer nach dem Vorschlage von FRITSCH und VENATOR (Chem.-Ztg. **24**. 286; C. **1900**. I. 1122) eine Aluminiumplatte, so ist die Wärmeausnutzung erheblich geringer. (Chem.-Ztg. **24**. 794—95. 19/9.) WOY.

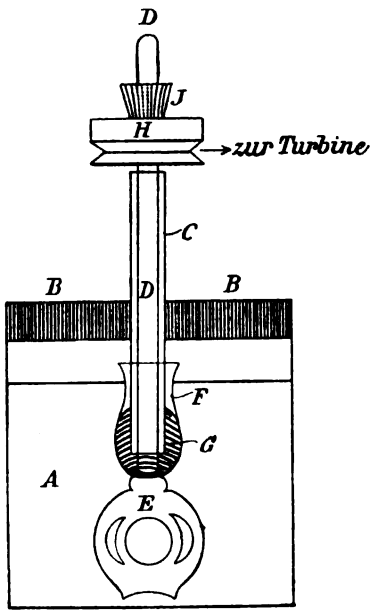


Fig. 33.

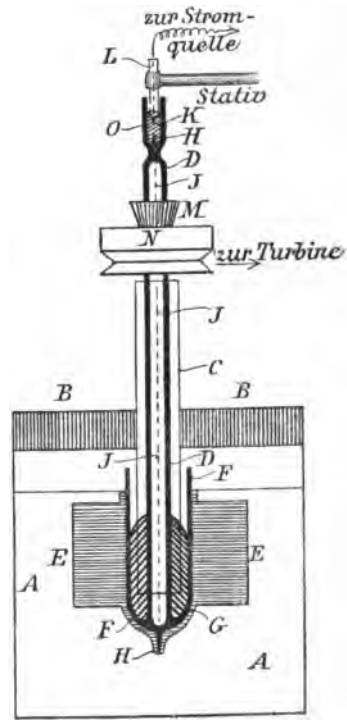


Fig. 34.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Cohen, *Die Metastabilität des Westonkadmiumelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement.* Die Beobachtung, dafs von mehreren anscheinend gleich beschaffenen Elementen des Typus: Cd—$CdSO_4$-Lsg.—Cd-Amalgam (14,3 %), das

Digitized by Google

eine bei 0° einen Unterschied der elektromotorischen Kraft von 5 Millivolt im Vergleich zu den anderen ergab, hat den Vf. zur Aufsuchung des Grundes für diese Erscheinung veranlafst. Es hat sich hierbei ergeben, dafs Kadmiumamalgam, welches dem Verhältnis 1 Cd : 6 Hg entspricht, in zwei Modifikationen existiert, von denen das β-Amalgam unterhalb 23° instabil ist. Elemente mit dem stabilen α-Amalgam zeigen eine höhere (!) elektromotorische Kraft als Elemente, welche mit dem β-Amalgam beschickt sind. Da die Werte der letzteren mit den Angaben der Reichsanstalt für die elektromotorische Kraft der Westonnormalelemente übereinstimmen, schliefst der Vf., dafs die bezüglichen Angaben in der Reichsanstalt wie von der European Weston Electrical Instrument Co. an unterhalb 23° metastabilen Gebilden gewonnen worden sind. Die Temperaturformel von WACHSMUTH gilt zunächst nur in dem Bereich zwischen 23 u. 26°. Die Zustandsänderung des Amalgams wurde auch dilatometrisch festgestellt. Vermutlich erfolgen derartige Veränderungen auch beim Zinkamalgam, wie es im Clarkelement benutzt wird. Über diese Verhältnisse wird Vf. noch berichten. (Z. physik. Ch. **34**. 621—31. 7/9. [Juni.] Amsterdam. Chem. Univ.-Laboratorium.) BÖTTGER.

Ernst Cohen, *Zur Thermodynamik der Normalelemente II.* Anknüpfend an die erste Mitteilung (S. 307) berichtet der Vf. über die Bestimmung der Wärmetönung bei der Entziehung eines Verbindungsgewichts Cd einem 14,3% Amalgam und bei der Verbindung von 1 $CdSO_4$ mit $^8/_3 H_2O$ aus der gesättigten Lsg. unter B. von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$, welches sich abscheidet. Der letztere Wert konnte nach Angaben von THOMSEN u. nach Verss. von HOLTBOER zu +7822 Calorien berechnet werden. Zu der erst erwähnten Wärmetönung gelangte Vf. in der bekannten Weise durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft und des Temperaturkoeffizienten derselben einer Kette nach dem Typus: Cd, verd. Lsg. von $CdSO_4$—Cd-Amalgam (14,3%). Die Wärmetönung beim Auflösen eines Verbindungsgewichts Cd aus 14,3% Amalgam ergab sich zu −5436 Calorien. Unter Berücksichtigung dieser Vorgänge ergiebt sich die Gesamtwärmetönung bei Bethätigung des Westonelements nach dem Schema:

$$\text{d-Amalgam} \rightleftarrows \text{Cd} + \text{Hg und:}$$

$$\text{Cd} + \frac{^8/_3}{\text{A}—^8/_3}(\underset{\text{flüssig}}{CdSO_4 \cdot AH_2O}) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,\text{Hg} + \frac{\text{A}}{\text{A}—^8/_3}\,\underset{\text{fest}}{CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O}$$

zu +47286 Calorien, welcher die aus elektrischen Daten berechnete von +47880 Calorien gegenüber steht. Vf. hat ferner das Verhältnis der elektromotorischen Kraft zweier Clark- und eines Westonelements bei 25° bestimmt zu 1,3942, woraus sich für das Weston bei 25° 1,0185 Volt ergiebt. (Z. physik. Ch. **34**. 612—20. 7/9. [Juni.] Amsterdam. Chem. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten von Diisopropyl und Diisobutyl.* Die Vff. erhielten Diisobutyl in guter Ausbeute durch Einw. von Na auf Isobutylbromid in äth. Lsg. Diisopropyl wurde sowohl nach SILVA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 984) durch Einw. von Na auf Isopropyljodid in wasserhaltigem Ä., wie auch durch Elektrolyse von isobuttersaurem Kalium in geringer Ausbeute erhalten. Für *Diisopropyl*, C_6H_{14}, wurde gefunden: Kp_{760}. 58,08°, D^0_4. 0,67948. Kritische Konstanten: Temperatur 227,40°, Druck 23345 mm, Dichte 0,2411, Volum eines Grammes 4,148 ccm, Molekularvolum 356,0 ccm. Für *Diisobutyl*, C_8H_{18}, wurde gefunden: Kp_{760}. 109,2°, D^0_4. 0,71021, $D^{11,9}_4$. 0,69996. Kritische Konstanten: Temperatur 276,8°, Druck 18660 mm, Dichte 0,2366, Volum eines Grammes 4,227 ccm, Molekularvolum 480,8 ccm. Die Vff. geben eine Tabelle, in welcher für die sechs KW-stoffe Isopentan, Normalpentan, Diisopropyl, Normalhexan, Diisobutyl, Normaloktan für eine Reihe reduzierter Drucke das Verhälnis von a. abso-

Digitized by Google

luter Temperatur zu absoluter kritischer Temperatur, b. Volum des flüssigen KW-stoffes zum kritischen Volum, c. Volum des gesättigten Dampfes zum kritischen Volum und d. der Dichte des gesättigten Dampfes zur theoretischen Dichte beim kritischen Punkte zusammengestellt ist. Es ergiebt sich daraus, daſs die Verhältnisse a., c. und d. für die normalen KW-stoffe höheren Wert haben, als für die isomeren, das Verhältnis b. dagegen geringeren. Bei Mitberücksichtigung früherer Beobachtungen an Buttersäure- u. Isobuttersäuremethylester scheint es, daſs diese Beziehungen hinsichtlich der Verhältnisse a., b. u. c. allgemeinen Gesetzen entsprechen, während die über d. vorliegenden Beobachtungen keinen bestimmten Schluſs zulassen.

Zum Schluſs kommen die Vff. durch Vergleichung der Konstanten der genannten sechs KW-stoffe zu dem Resultat, daſs im allgemeinen zwei Isogruppen etwa den doppelten Effekt in der Veränderung der Eigenschaften haben, als eine. Jedoch muſs für gewisse Eigenschaften des Diisopropyls noch nach einem ferneren Erklärungsgrunde gesucht werden. Dieser KW-stoff bildet sich auch viel schwieriger, als z. B. Diisobutyl; möglicherweise üben die beiden aneinander gebundenen CH-Gruppen einen besonderen Einfluſs aus. (J. Chem. Soc. London **77**. 1126—44. September. Bristol. Univ. College.) PRAGER.

Sydney Young, *Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten des Normaloktans.* Für *Normaloktan* wurden folgende kritische Konstanten beobachtet: Temperatur 296,2°, Druck 18730 mm, Dichte 0,2327, Volum eines Grammes 4,297 ccm, Molekularvolum 488,9 ccm. Die Unters. bestätigt die aus der Bearbeitung des Pentans, Hexans und Heptans schon früher abgeleiteten Regeln, daſs für homologe Paraffine bei einer Reihe entsprechender Drucke das Verhältnis von absoluter Temperatur zu absoluter kritischer Temperatur mit dem Molekulargewicht langsam wächst, ebenso das Verhältnis der Dichte des gesättigten Dampfes zur theoretischen Dichte beim kritischen Punkte, dagegen das Verhältnis des Volums der flüssigen Substanz zum kritischen Volum abnimmt. (J. Chem. Soc. London **77**. 1145—51. September. Bristol. Univ. College.) PRAGER.

A. Gockel, *Über die Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen.* Die Unters. wurde mit Kadmiumjodid (300—325°), Bleijodid (380—406°), Bleibromid (364 u. 378°), Bleichlorid (420—436°), Wismutbromid (234—302°) und Quecksilberjodid (229—250°) durchgeführt. Als Elektrodenmaterial wurden Kohlestäbe, in einigen Fällen Metalldrähte verwendet. Die Versuchsanordnung entsprach in den meisten Fällen der von LE BLANC (Z. physik. Ch. **5**. 467) benutzten. — Zum Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit den Forderungen der auf diese Erscheinungen bei wss. Lsgg. angewendeten Formeln hat der Vf. die gefundenen Polarisationswerte mit den nach der Formel von WIEDEBURG, resp. PLANCK berechneten verglichen. In vielen Fällen ist die Übereinstimmung mit der logarithmischen Formel besser, als nach der WIEDEBURG'schen. Im Falle des Wismutbromids nähern sich die Ergebnisse bald mehr der einen, bald der anderen. Von den störenden Einflüssen sind besonders die Absorption der Gase durch die Elektrode, die Lsg. derselben im Elektrolyt und ihre Diffusion durch denselben durch ausgedehntere Versuche näher zu ermitteln. (Z. physik. Ch. **34**. 529—58. 7/9. [Juni.] Freiburg. Schweiz.) BÖTTGER.

F. Kohlrausch, *Modell zur Ionenbewegung.* Die durch Metallcylinderchen dargestellten Ionen hängen in Riemen an Fäden, die über Scheiben mit eingedrehten Rillen geführt sind. Der Antrieb erfolgt durch eine gröſsere mit der anderen durch einen Schnurlauf verbundene Scheibe. Die verschiedene Beweglichkeit wird in sehr einfacher Weise durch entsprechende Wahl der Durchmesser der Rillen erreicht. Die Fäden der Kationen sind in der einen, die der Anionen in der anderen Richtung

Digitized by Google

um die Scheiben geführt, so daſs bei gleicher Drehung die einen sich heben, die anderen senken. Der Apparat gestattet, die relativen Beweglichkeiten eines Paares und mehrerer Paare zu veranschaulichen. Lieferant desselben ist Mechaniker BORNHÄUSER in Charlottenburg. (Z. physik. Ch. **34**. 559—60. 7/9.) BÖTTGER.

Louis Kahlenberg, *Die Beziehung des Geschmackes saurer Salze zu ihrem Dissociationsgrade.* Gegenüber der von RICHARDS gegebenen Deutung der vom Vf. früher (The Journ. of Physical Chem. **4**. 33; C. **1900**. I. 750) angegebenen Beobachtung, die darauf fuſst, daſs der verhältnismäſsig stärker sauere Geschmack schwacher Säuren durch Neubildung von Wasserstoffion nach Maſsgabe des Verbrauchs durch den den Geschmack bedingenden Vorgang, also durch kumulative Wirkung bedingt sei, macht der Vf. die Ansicht geltend, daſs die elektrolytische Dissociationstheorie nicht zur Erklärung der Verhältnisse hinreiche. Vielmehr haben alle Stoffe, die sauer schmecken, gemeinsam die Eigenschaft, daſs Wasserstoff durch Metalle vertretbar ist. Die chemische Reaktionsfähigkeit und der saure Geschmack gehen mit der Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff ersetzt wird, parallel. Die von RICHARDS u. NOYES vertretene Ansicht der kumulativen Wirkung verwirft der Vf. deshalb, weil bei verd. Lgg. starker SS. durch wiederholte Erneuerung der Lsg. im Munde eine gesteigerte Wirkung nicht wahrzunehmen ist. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 533—37. 14/9. [29/5.] Madison. Laboratory of Physic. Chemistry.) BÖTTGER.

W. Spring, *Über Flockung getrübter Mittel.* Der Vf. faſst seine Ansichten in folgende Sätze zusammen: Diejenigen Salze, deren Lsgg. nicht optisch leere Medien sind, haben eine stärkere fällende Wirkung als andere Salze, was wohl mit den spezifischen Eigenschaften der Metallhydroxyde, resp. denen der gebildeten SS. zusammenhängt. — Die Trübungen verhalten sich in gewissem Sinne wie Membranen, die für verschiedene Salze durchlässig sind; von hydrolysierten Salzen diffundiert die S., während die Base Flockung bewirkt. — Die BROWN'schen Bewegungen und die trüben Medien beeinflussen sich nicht, dagegen werden beide Zustände durch die Zugabe eines Elektrolyts aufgehoben. — Die Flockung erfolgt nicht durch elektrische Fernwirkung, durch Röntgenstrahlen, Reibungselektrizität oder Induktionsströme, dagegen bewirkt ein ganz schwacher elektrischer Strom Fällung, und zwar nach Maſsgabe der Stärke des Stromes. Gewöhnlich beginnt die Aufhellung der Fl. an der Kathode. Die Wirksamkeit der verschiedenen Elektrolyte steht in engem Zusammenhang mit der Natur der einzelnen Stoffe. Das Anion spielt nur eine sekundäre Rolle. Anscheinend liegt die Hauptursache der Flockung in der Geschwindigkeit der Ionen. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 483—521. 14/9. [5/7.] Liège. Inst. de chim. générale de l'Univers.; Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 204—36.) BÖTTGER.

Alex. de Hemptinne, *Übt der Magnetismus einen Einfluſs auf chemische Reaktionen aus?* Um zu einem allgemeinen Ausdruck für den Einfluſs des Magnetismus auf das Gleichgewicht einer chemischen Rk. zu gelangen, führt der Vf. einen Kreisprozeſs durch. Der erhaltene Wert für die Differenz der Reaktionswärmen innerhalb und aufserhalb eines Magnetfeldes ist im allgemeinen nicht gleich Null, sondern bald gröſser, bald kleiner, je nach der Versuchstemperatur u. dem Magnetismus des betrachteten Systems.

Um die Gröſsenordnung der Abweichungen zu erfahren, legt er die Rk.:

$$Fe + 2HCl \rightleftarrows FeCl_2 + H_2$$

einer Rechnung zu Grunde und findet, daſs der Einfluſs eines Magnetfeldes von 10^5 Einheiten kaum 1,3% der Reaktionswärme betragen würde, eine Gröſse, die innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Um einen Einblick in den Einfluſs des Magnetismus auf die Reaktionsgeschwin-

Digitized by Google

digkeit zu bekommen, untersuchte Vf. die katalytische Wirkung von Wasserstoffion auf die Verseifung von Methylacetat und auf die Inversion von Zucker, die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in SS. und schliefslich die Vereinigung von Chlorknallgas innerhalb u. aufserhalb eines magnetischen Feldes. Überall verdeckten die gröfseren oder kleineren Versuchsfehler eine mögliche Abweichung. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 521—42. 14/9. [15/5.] Gand.) BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

H. Rosenbusch, *Krystallographische Untersuchung der Stickstoffmetalle.* N_3Na, hexagonale Blättchen, einaxig mit starker positiver Doppelbrechung. — N_3K, tetragonal, a : c = 1 : 0,5810. {111}, {001}. Starke negative Doppelbrechung. — N_3Rb, tetragonal, 1 : 0,5785. {001}, {111}. Starke negative Doppelbrechung. — N_3Tl, tetragonal, a : c = 1 : 0,5881. {001}, {111}, {221}. — N_6Ca, rhombische Prismen mit unvollkommenen Endflächen, 0,3207 : 1 : 0,88. — N_6Ba, rhombisch, 0,3424 : 1 : 0,8461. {010}, {110}, {120}, {450}, {001}, {011}. (J. pr. Chem. **58**. 261; Z. Krystall. **33**. 99; Ref. GROTH.) HAZARD.

Rodolfo Namias, *Über die Persulfate und ihre Anwendung im Laboratorium und in der Industrie.* (Vgl. Vf. „La Chimica fotografica". 1898. Modena.) Die Überschwefelsäure (O)(O)S(OH)O—O(OH)S(O)(O), erhalten durch Elektrolyse der Schwefelsäure, und ihre Salze, die Persulfate, sind energische Oxydationsmittel, indem sie sich mit dem H des H_2O verbinden unter B. von Schwefelsäure und Sulfaten; beispielsweise verläuft die Rk. beim Ammoniumpersulfat entsprechend der Gleichung:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Eine derartige Zers. erleiden die Persulfate auch im festen Zustande, besonders an feuchter Luft. — Zur *Analyse* der Persulfate empfiehlt Vf. statt der früher angegebenen ungenauen Methode — Oxydation von Ferrosalzen mittels der Persulfate und Bestimmung des überschüssigen Ferrosalzes mittels $KMnO_4$ — einfach 10 bis 12 Stunden in der Kälte Jodkali mit Persulfat in Lsg. stehen zu lassen und das gemäfs der Gleichung:

$$2KJ + (NH_4)_2S_2O_8 = (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2J$$

in Freiheit gesetzte Jod mittels Natriumhyposulfit zu titrieren. Vf. weist darauf hin, dafs Ammoniumpersulfatlagg. ihren Titer längere Zeit bewahren und daher weitere Anwendungen in der Mafsanalyse z. B. zur Bestimmung von Sulfiten u. Disulfiten, finden dürften. — Viele Metalle, wie Zink, Eisen und Aluminium, werden von Persulfat auch in völlig neutraler Lsg. gel.; ammoniakalische Lagg. desselben greifen, aufser Zink, Eisen und Silber, besonders rasch Kupfer an, das in saurer oder neutraler Lsg. nicht reagiert. Auf Silbernitrat scheint Persulfat, abweichend von seinem sonstigeu Verhalten, reduzierend zu wirken. Besonders wertvoll ist aber die Fähigkeit des Persulfats im Überschufs und in der Wärme in kaum einer Stunde Chromoxyd vollständig zu Chromsäure zu oxydieren, gemäfs dem Schema:

$$Cr_2O_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 2CrO_3,$$

und hat sich dieses Verf. bei der Bestimmung von Chrom in Chromstahl bewährt. Ferner wird bei Zusatz von Ammoniumpersulfat und Ammoniak zu einem Mangansalz bei kurzem Erwärmen dieses vollständig als Mangansuperoxyd gefällt, entsprechend der Gleichung:

$$MnO + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + MnO_2.$$

Auch in der Industrie dürfte das Persulfat wegen seiner oxydierenden und

Digitized by Google

bleichenden Eigenschaften vielfache Verwendung finden, beispielsweise in der Weberei, Färbei etc. In schwefelsaurer Lsg. haben sich die Persulfate als energische Depolarisatoren erwiesen und können z. B. vorteilhaft im BUNSEN-Element die Salpetersäure ersetzen. — Alkohol wird beim Erhitzen mit Persulfat auf 70—80° äufserst rasch und leicht in Aldehyd verwandelt. Von gröfserem Interesse ist aber das Verhalten verschiedener organischer Verbb., besonders der Verbb. mit geschlossener Kette, gegen Persulfat, die, entsprechend der Gleichung:

$$R—H + H_2 + (NH_4)_2S_2O_8 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O + R \cdot HSO_4,$$

schwefelhaltige Körper liefern, so z. B. das Hydrochinon unter Oxydation ein Sulfonderivat des Chinons. Diamidophenol, p-Phenylendiamin, p-Amidophenol etc. geben mit Persulfat charakteristische Farbenrkk. Bei der Einw. von Persulfat auf Anilinchlorhydrat entsteht auch in der Kälte ein tiefgrün gefärbter schwefelhaltiger Nd., unl. in W. und in A., der bei Behandlung mit NaOH oder Na_2CO_3 sich tiefblau färbt, aber unl. bleibt, wahrscheinlich unter B. eines Natriumderivates. (L'Orosi **23**. 218—23. Juli.) ROTH.

J. Volhard, *Über die Einwirkung der Jodide und der Jodwasserstoffsäure auf schweflige Säure.* Die Mitteilung von BERG (S. 158) veranlafst den Vf., darauf hinzuweisen, dafs er in einer früheren Arbeit (LIEBIG's Ann. **242**. 93; C. **87**. 1524) dargelegt hat, dafs die Zers. der SO_2 in H_2SO_4 und S nach den Gleichungen:

$$SO_2 + 2HJ = 2H_2O + 4J + S,$$
$$2SO_2 + 4H_2O + 4J = 2H_2SO_4 + S + 4HJ,$$
$$3SO_2 + 2H_2O + 4HJ = 2H_2SO_4 + S + 4HJ$$

oder unter Weglassung des W. nach der Gleichung:

$$3SO_2 = 2SO_3 + S$$

verläuft. Diese Erklärung erscheint dem Vf. plausibler, als die Annahme der B. u. Zers. einer gelben Verb. von HJ und SO_2 (BERG, l. c.); die gelbe Farbe einer Mischung von HJ mit SO_2 ist noch kein Beweis dafür, dafs diese gelbe Verb. entstanden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 673—74. 5/9.) HESSE.

A. P. Saunders, *Die allotropen Formen des Selens.* Der Inhalt der sehr umfangreichen Abhandlung besteht im wesentlichen in einer Zusammenstellung der früheren Arbeiten, die diesen Gegenstand betreffen, und in einer Vergleichung der verschiedenen Ergebnisse. Aufser den Ergebnissen der Verss. des Vf.'s sollen zur bequemen Übersicht diejenigen Daten hier angeführt werden, die als die zuverlässigsten anzusehen sind. Es werden drei verschiedene Formen unterschieden:

I. Flüssiges Selen (mit Einschlufs des glasigen, amorphen u. l. Selens), II. rotes krystallinisches Selen und III. graues krystallinisches oder metallisches Selen. Von diesen drei Formen ist die letztere bis zum F. 217° die beständigste, sie entsteht durch freiwillige, langsamere oder raschere Umwandlung der anderen. Umgekehrt erfolgt eine Umwandlung unter 217° nicht, und die Frage, welche von den anderen Formen entsteht, hängt mit derjenigen nach der Beeinflussung der Umwandlungsgeschwindigkeit der verschiedenen Formen in die stabilere durch verschiedene äufsere Umstände zusammen. So entsteht z. B. bei langsamem Erkalten der Schmelze um 200° metallisches Selen, weil bei dieser Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit der etwa vorübergehend entstehenden Formen sehr grofs ist. Bei tieferen Temperaturen können hingegen die instabilsten amorphen Formen kürzere oder längere Zeit aufbewahrt werden.

Das Selen, welches der Vf. zu seinen, die Umwandlungsverhältnisse betreffenden dilatometrischen Verss. verwendete, gab keine Rk. auf Tellur u. nur eine schwache

Digitized by Google

auf Schwefel. Von den Eigenschaften der verschiedenen Formen ist etwa hervorzuheben, daſs die glasige Modifikation, welche beim raschen Abkühlen der Schmelze entsteht, sich im Lichte viel rascher in krystallinische verwandelt, als im Dunkeln. Das lösliche Selen ist wahrcheinlich keine bestimmt charakterisierte Form, und die bekannten Veränderungen von wss. Lsgg. hängen wahrscheinlich mit Veränderung der Oberfläche zusammen. Rotes amorphes Selen entsteht gemäſs dem OSTWALD'schen Gesetz der Reaktionsstufen bei vielen Reduktionsvorgängen. Diese und die glasige Modifikation besitzen nach den bisherigen Kenntnissen eine gröſsere Reaktionsfähigkeit, einen höheren Wert der freien Energie, als die folgenden Formen. Bei Unters. der Löslichkeitsverhältnisse ergab sich, daſs mehrere Stoffe, wie W. und Lsgg. von Hydroxylamin, KOH, NH_4Cl u. $K_4Fe(CN)_6$, in diesem oder Lsgg. von Harnstoff und Acetanilid in A. die Beständigkeit des amorphen Selens wenig beeinflussen. In gewissen Lösungsmitteln, wie A., Bzl., Thiophen, Toluol, Benzonitril, Äthylacetat, Isobuttersäure, Acetophenon, Aceton, Chlf. u. a., erfolgt Umwandlung in die rote krystallinische Form; in anderen, namentlich stickstoffhaltigen, wie Chinolin, Anilin, Pyridin u. a. entsteht daraus die metallische Modifikation. Rotes krystallinisches Selen entsteht auſser auf dem genannten Wege durch Fällen einer Lsg. in CS_2 mit Bzl. Die von MITSCHERLICH angegebene Beobachtung eines Schmelzens dieser Modifikation bei 170—180° hat sich bei wiederholten Verss. bestätigt. Die Beobachtungen von MITSCHERLICH und MUTHMANN, betreffend die Existenz zweier krystallinischer Modifikationen, stimmen überein, so daſs zwei monokline Formen mit etwas abweichenden Axenverhältnissen zu unterscheiden sind. Die Beständigkeitsverhältnisse sind nicht klargestellt. Metallisches Selen erteilt CS_2 nach dem Grade der Reinheit eine verschiedene Färbung; es ist um so weniger l., je reiner es ist, d. h. je weniger es von einer der anderen Modifikationen enthält.

Die verschiedenen Angaben einzelner Forscher über die Eigenschaften, wie Umwandlungswärme, spezifische Wärme u. a., welchen wegen der wechselnden Beschaffenheit des Materials in weiteren Grenzen voneinander ab. Die sichersten Angaben über das spezifische Gewicht z. B. sind: amorphes Se: 4,26, glasiges Se: 4,28, krystallinisches Se: 4,47, metallisches Se: 4,80.

Des weiteren giebt der Vf. eine Übersicht über die Beobachtungen, welche die Leitfähigkeit des Selens betreffen, u. über die Angaben über folgende Eigenschaften: Ausdehnungskoeffizient, Verbindungsgewicht, Kp., Dampfdichte, Spektrum, Absorptionsspektrum und Kapillaritätskonstante. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 423 bis 513. 14/9. [Mai.] Cornell University.) BÖTTGER.

Marcel Nothomb, *Über die Dissociation des Antimonpentachlorids.* Die Bestimmungen der Dampfdichte sind nach der Methode von VICTOR MEYER ausgeführt worden; zur Erzielung konstanter Temperaturen wurden Fll., wie Anilin, Nitrobenzol u. a., verwendet, deren Kp. zwischen 180 und 386° liegt. Aus den Ergebnissen wird der Schluſs abgeleitet und durch Rechnung geprüft, daſs der Zerfall in binärer Weise analog demjenigen des Phosphorpentachlorids erfolgt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 551—58. 14/9. [1/6.] Gand. Lab. de chim. générale.) BÖTTGER.

F. Auerbach, *Über die Härte der Metalle.* „Die Definition der Härte ist bei plastischen Körpern durch den Grenzwert gegeben, den bei wachsendem Druck einer Linse gegen eine Platte der Druck pro Flächeneinheit erreicht, ohne ihn, wenigstens bei vorsichtiger Drucksteigerung, je zu überschreiten." Diesen Grenzdruck zu messen, macht keine besonderen Schwierigkeiten, das einzig Schwierige liegt vielmehr darin, daſs es auſserordentlich miſslich ist, das Metall individuell zu charakterisieren. Man muſs jedes der Messung unterworfene Metall ganz genau definieren, u. dazu gehört

Digitized by Google

nicht nur die chemische Zus. einschliefslich auch sehr geringer Beimengungen fremder Körper, sondern auch die elastische und thermische Vorgeschichte des Stückes. Eigentlich ist also für jedes Metall die Unters. einer sehr grofsen Zahl von Repräsentanten notwendig; Vf. mufste sich natürlich in engem Rahmen halten u. untersuchte Folgendes: Aluminium als Legierung mit 6% Cu, bezogen von der Aluminiumindustrieaktiengesellschaft in Neuhausen (Schweiz); Blei als Handelsblei, in dem aber der Ag-, Cu-, Sb-Gehalt zusammen unter 1% liegt; Bronze aus 15 Tln. Rohkupfer, 2 Rohzink und $1^1/_2$ Rohzinn; Gold mit keinesfalls mehr als $^1/_4$ pro Mille fremder Bestandteile; Kupfer I (Weichkupfer) als Kupferguſs von der Mannsfelder Metallindustrie (Eisleben), der aufser Rohkupfer 4% Phosphorkupfer (90% Cu u. 10% P) enthält; Kupfer II (Hartkupfer) als Kupferdraht von 12 mm Stärke mit etwas Phosphorkupfer; Messing als Draht aus $^2/_3$ Cu und $^1/_3$ Zn, ersteres dem Cu I oben entsprechend, letzteres fast rein; Silber als Feinsilber mit 1 auf 1000 fremden Metallen (Cu, Sb, Pb); Stahl, u. zwar englischer Werkzeugstahl Nr. 1, der die Mitte zwischen dem weichsten und härtesten hält. Aus diesem Material wurden nun je mindestens zwei Linsen und eine Platte hergestellt. Es wurde nun der Druck in Kilogrammen und der Durchmesser der Druckfläche in Millimetern ermittelt und hieraus der durchschnittliche Druck pro Flächeneinheit berechnet. Der oder die letzten solchen Werte einer Versuchsreihe geben, mit $^6/_5$ multipliziert, den Grenzdruck (Anpassungsdruck) im Mittelpunkt der Druckfläche. Werden nun die letzteren mit der Kubikwurzel des Radius der verwendeten Linse multipliziert, so erhält man Endwerte, deren Hauptmittel die gewünschte Härtezahl (H) ist. Auf diese Weise wurde folgende Tabelle erhalten, in der vergleichsweise unten die Mineralien mit ungefähr der gleichen absoluten Härte angegeben sind:

Metall	Stahl mittelhart	Kupfer (hart)	Bronze	Messing	Gold	Kupfer (weich)	Silber	Aluminium	Blei
Härte	361	143	127	107	97	95	91	52	10
Mineral	Quarz	Apatit		Flufsspat	Kalkspat			Borsäure	Gips

(Ann. der Physik [4] **3**. 108—15. Jena.) HAZARD.

F. Jules Micheli, *Elektromotorische Kraft und optische Konstanten des Chroms.* Nach seinem elektromotorischen Verhalten existiert das Chrom in zwei verschiedenen Zuständen, dem aktiven und dem inaktiven. In letzterem Zustand steht es in der elektromotorischen Reihe dem Platin nahe, im aktiven Zustande steht es direkt hinter dem Zink (HITTORF, Z. physik. Ch. **25**. 729; **30**. 481; C. **98**. I. 920; **1900**. I. 95). Die Frage, ob diese beiden Zustände zwei verschiedenen Modifikationen des Metalles entsprechen, oder der inaktive Zustand auf eine oberflächliche Schicht von Oxyd zurückzuführen sei, mufste sich auf optischem Wege entscheiden lassen, wie es nach Vf. beim passiven Eisen leicht nachzuweisen ist. Das Chrom wird auch inaktiv durch Eintauchen in konz. Salpetersäure, doch zeigte die optische Unters., dafs keine Oberflächenschicht von Oxyd vorhanden war.

Nach HITTORF und OSTWALD wird das aktiv gemachte Chrom allmählich an der Luft wieder inaktiv. Vf. fand im Gegenteil, dafs das inaktiv gemachte Chrom allmählich wieder in den aktiven Zustand übergeht. Andererseits kann nach HITTORF durch Eintauchen in geschmolzenes Chlorzink die Aktivität des Chroms erhöht werden. Dabei bedeckt sich nach Vf. das Metall mit einer optisch leicht nachweisbaren

Digitized by Google

Oxydschicht. Durch Eintauchen in Salpetersäure wird das Chrom wieder inaktiv, ohne dafs sich die Oxydschicht dabei verändert. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 122—31. 15/8. Berlin. Phys. Inst.) MUHLERT.

Edm. van Aubel, *Über die physikalischen Eigenschaften von Kobalt und Nickel nach neueren Arbeiten.* Vf. stellt die in der Litteratur vorhandenen Angaben über verschiedene physikalische Eigenschaften (thermischer Ausdehnungskoeffizient, spezifische Wärme, elektrische Leitfähigkeit) zusammen und weist darauf hin, dafs die in chemischer Hinsicht so nahe verwandten Metalle in ihren physikalischen Eigenschaften erheblich voneinander abweichen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 144 bis 148. 15/8.) MUHLERT.

Edmund H. Miller und **Henry Fisher**, *Notiz über Blei- und Kadmiumferrocyanide.* Die Vff. untersuchen, ob die Zus. des Bleiferrocyanids unveränderlich $Pb_2Fe(CN)_6$ ist, oder ob dieselbe, wie beim Mangan und Zink, von den Bedingungen der Fällung abhängt. Es zeigt sich, dafs das letztere der Fall ist, und zwar steigt mit der Acidität der Lsg. der Prozentgehalt an Kalium, während der an Blei fällt. Die Zus. variiert auch je nachdem bei der Fällung Kaliumferrocyanid oder Bleiacetat im Überschufs vorhanden gewesen ist. Dieselben Verhältnisse zeigen sich auch, wenn man eine Bleilsg. mit einer Kaliumferrocyanidlsg. titriert. Auch die Titrationen von Kadmiumsalzlsgg. mit Kaliumferrocyanid stimmen nicht mit der gewöhnlich angenommenen Formel des Nd. $CdK_2Fe(CN)_6$ überein, sondern zeigen, dafs unter wechselnden Bedingungen wechselnde Ndd. entstehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 537—43. 27/6. Columbia University.) POSNER.

E. H. Kraus, *Über Kaliumquecksilberchlorid.* Da die früheren Messungen nicht übereinstimmend sind, und sich in der Münchener Präparatensammlung ausgezeichnete Krystalle fanden, wurde vom Vf. ein neues Axenverhältnis aufgestellt. Es ergab sich rhombisch-bipyramidale Krystallform (0,7474 : 1 : 0,7655). Axenebene (001), erste Mittellinie *a*. Negative Doppelbrechung. (Z. Krystall. **33**. 161—62. München.) HAZARD.

Marcel Delépine, *Über die Reduktion des Wolframsäureanhydrids durch Zink. Darstellung von reinem Wolfram.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 675—77. 5/9. — C. **1900**. II. 527.) HESSE.

G. Bartalini, *Messungen der Alaune des Titansesquioxyds. Cäsiumtitanalaun*, $(SO_4)_2TiCs \cdot 12H_2O$. Dyakisdodekaedrisch {111}, {210}, {100}. Keine Spaltbarkeit. Hell rotviolett. — *Rubidiumtitanalaun*, $(SO_4)_2TiRb \cdot 12H_2O$. {210}, {100}, {111}. Lebhaft rot. Da die Existenz von MITSCHERLICH's $(SO_4)_2MnK \cdot 12H_2O$ und $(SO_4)_2MnNH_4 \cdot 12H_2O$ angezweifelt wurde, stellte PICCINI den entsprechenden Cäsiumalaun dar und erhielt ihn in glänzenden, rotviolett gefärbten Krystallen. Demnach können folgende Elemente der 4. Reihe des periodischen Systems Alaune liefern: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co. (Z. anorg. Ch. **17**. 355; Z. Krystall. **33**. 99—100. Ref. GROTH.) HAZARD.

A. Miolati u. **I. Bellucci**, *Über das Platintetrabromid.* Das Platintetrabromid wurde nach V. MEYER und ZÜBLIN bereitet. Durch Umsetzung der Verbindung $PtBr_6Na_2$ mittels Silbernitrat wird das *Silberbromplatinat*, $PtBr_6Ag_2$, unl. in W., bereitet, welches gegen W. auch bei 150° beständig ist. In W. löst sich das Platintetrabromid nur wenig; die Lsg. enthält aber augenscheinlich eine *Tetrabromplatinsäure*, $PtBr_4(OH)_2H_2$, da sie mit Metallsalzen entsprechende Ndd. giebt:

Silbersalz, $[PtBr_4(OH)_2]Ag_2$, tabakfarbiger Nd., unl. in W.
Thalliumsalz, $[PtBr_4(OH)_2]Tl_2$, brauner Nd., unl. in W.
Bleisalz, $[PtBr_4(OH)_2]Pb \cdot Pb \cdot OH$, dunkelbrauner Nd., unl. in W.
Quecksilbersalz, $[PtBr_4(OH)_2]Hg$, brauner Nd., unl. in W.

Digitized by Google

Auch die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sowohl der wss. Lsg. des Platintetrabromids, als auch von mit Alkali neutralisierten Lsgg. sprechen für die Existenz der oben erwähnten zweibasischen Tetrabromplatinsäure in wss. Lsg. Werden entsprechende Mengen von Platintetrabromid und Lithiumcarbonat mit wenig W. erwärmt, so bildet sich unter Entw. von CO_2 eine dunkelbraune Lsg., welche wahrscheinlich das Salz $[PtBr_4(OH)_2]Li_2$ enthält. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 140—46. 15/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Organische Chemie.

Emilio Gabutti, *Acetat des Bromals. Chlorid und Bromid des Acetylbromids.* (Vgl. Vf. Gaz. chim. ital. **30**. I. 253; C. **1900**. I. 960; sowie V. MEYER u. DULK, LIEBIG's Ann. **171**. 73.) I. *Bromaldiacetat (Diacetat des β-β-β-Tribrom-α-α-dioxäthans)*, $CBr_3 \cdot CH(OCOCH_3)_2$. B. Beim Mischen von wasserfreiem Bromal (15 g) mit Acetanhydrid (5,4 g) in der Kälte (Ausbeute 16 g). Aus Ä. Krystalle, F. 76°, sll. in A. und Ä. Konz. Alkalilsgg. zersetzen es beim Kochen in Bromoform, Natriumacetat und -formiat entsprechend der Gleichung:

$$CBr_3 \cdot CH(OCOCH_3)_2 + 3NaOH = CHBr_3 + HCOONa + 2CH_3COONa + H_2O.$$

II. *Acetylbromalchlorid (Acetat des α-β-β-β-Chlortribromäthyls*, $CBr_3CHCl(OCOCH_3)$. B. Aus wasserfreiem Bromal (10 g) und Acetylchlorid (6,5 g) (Ausbeute 12 g). Öl, Kp. 45° unter teilweiser Zers., sll. in A. und in Ä., unl. in W. Wird durch konz. Alkalilsgg. in ganz normaler Weise gespalten, gemäfs der Gleichung:

$$CBr_3 \cdot CHCl(OCOCH_3) + 3KOH = CHBr_3 + CH_3COOK + HCOOK + KCl + H_2O.$$

III. *Acetylbromalbromid (Acetat des α-β-β-β-Tetrabromäthyls)*, $CBr_3 \cdot CHBr(OCOCH_3)$. B. Aus wasserfreiem Bromal (15 g) und (6,5 g) Acetylbromid (Ausbeute ca. 15 g). Öl, Kp. 75° unter Zers., unl. in W., sll. in A. und Ä. Verhält sich gegen Alkali wie das entsprechende Chlorid. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 191—96. 7/9. [Juni.] Siena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Carlo Formenti, *Erstarrung von Aceton.* In flüssiger Luft erstarrt gewöhnliches *Aceton* in wenigen Augenblicken unter Volumverminderung zu einer fein krystallinischen, schneeweifsen, festen M., ohne vorher in einen sirupösen Zustand überzugehen, wie es nach den Angaben von ROMAGNOLI und CARNELUTTI der Alkohol dabei thut. (L'Orosi **23**. 223—24. Juli. [25/5.] Mailand.) ROTH.

A. W. K. de Jong, *Krystallographische und optische Eigenschaften der α-Acetamidopropionsäure*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_2H_3O) \cdot COOH$. F. 132—133°. Rhombisch 0,7729 : 1 : 1,0983. {110}, {100}, {001}, {011}. Aus wss. Lsg. grofse Tafeln nach {001} oder Nadeln nach der *c*-Axe. In der Mutterlauge bei der Darst. aus Brenztraubensäure erhält man Krystalle mit gestreiften Anwachskegeln. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Ebene der optischen Axen {100}. Die *c*-Axe ist erste Mittellinie. (Z. Krystall. **33**. 159—60. Utrecht.) HAZARD.

Leo Vignon, *Über die Nitrocellulosen.* Vf. hat *Cellulose* und *Oxycellulose* einerseits stark (10 g Baumwolle, 40 g H_2SO_4 von 66° und 120 g HNO_3, D. 1,5, 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur), andererseits schwach (10 g Baumwolle, 200 g H_2SO_4 und 100 g HNO_3, 5 Min. bei gewöhnlicher Temperatur) nitriert. Die stark nitrierte Cellulose und Nitrocellulose nähern sich in ihrem N-Gehalt der Trinitroverb., die schwach nitrierte Cellulose und Oxycellulose der Mononitroverb. Die nitrierte Cellulose und Oxycellulose reduzieren stark FEHLING'sche Lösung. Dieses Reduktionsvermögen ist von dem Grade der Nitrierung unabhängig. Die Nitro-

Digitized by Google

cellulose hat fast dasselbe Reduktionsvermögen, wie die Nitrooxycellulose. Das Reduktionsvermögen ist ca. $^1/_5$ desjenigen des Invertzuckers. Man muſs annehmen, daſs bei der Einw. der HNO_3 auf die Cellulose auch gleichzeitig *Oxycellulose* entsteht. Das Prod., welches bei einer totalen oder partiellen Nitrierung von Cellulose entsteht, ist nicht Nitrocellulose, sondern *Nitrooxycellulose*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 509—11. [10/9.*].) HESSE.

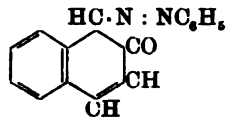
Frédéric Reverdin und **Pierre Crépieux**, *Über den Einfluſs der Stellung verschiedener Chromogene im Molekül auf die Nüance und die Eigenschaften der Farbstoffe*. Vff. haben mit der vergleichenden Unters. verschiedener von den Chlor- und Nitrotoluidinen sich ableitenden Azofarbstoffen begonnen. Die beiden Nitroorthotoluidine 1·2·3 und 1·2·5, deren Acetylderivate nach LELLMANN und WÜRTHNER (LIEBIG's Ann. **228**. 240) bei der Nitrierung von Acet-o-toluid entstehen, trennten die Verfasser in der Weise, daſs sie das Rohprodukt der Nitrierung durch Erhitzen mit 3 Teilen Salzsäure verseiften und nun direkt in salzsaurer Lösung mit Wasserdampf abblieſsen. Das HCl-Salz des 1·2·3-Nitrotoluidins dissociiert dabei, u. die Base geht mit den Wasserdämpfen über, während das Isomere nicht dissociiert und zurückbleibt. Aus 15 g Acet-o-toluid erhielten Vff. so 5,3 g der 1·2·3- und 3,4 g der 1·2·5-Verb.

Vff. zogen folgende Basen in den Kreis ihrer Unterss.: $CH_3 : NH_2 : NO_2$ 1·2·3; 1·2·4; 1·2·5; 1·2·6. $CH_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2$ 1·2·4; 1·2·5; 1·2·6; 1·3·2; 1·3·4; 1·3·6; 1·4·2; 1·4·3. Diese Basen wurden diazotiert und mit 1·4-Naphtolsulfosäure gekuppelt. Gefärbt wurde auf Wolle unter Zusatz von H_2SO_4 u. Na_2SO_4. Die *Nitrotoluidine* geben rotorange Farbstoffe, 1·2·5 etwas röter. Die Farbstoffe, welche die Nitrogruppe in Orthostellung zur Azogruppe enthalten, sind die lichtunechtesten. 1·2·5 wird durch Alkalien mit dunkelrotvioletter Farbe gelöst. *Chlortoluidine*. Die Chlorderivate des o-Toluidins geben rötere Farbstoffe, als die entsprechenden Nitroderivate, bei dem 1·4·3-Nitro- und Chlortoluidin liegt die Sache gerade umgekehrt. Alle diese chlorierten Farbstoffe sind rotorange, am rötesten 1·2·4 und 1·2·5, am gelbstichigsten 1·2·3. Beziehentlich der Lichtechtheit findet sich dieselbe Erscheinung, wie bei den Nitroderivaten. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 112—21. 15/8.) MUHLERT.

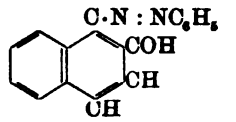
Mario Betti, *Unbeständige Isomerien unter den Axoderivaten des β-Naphtols*. (Mitbearbeitet von **Giovanni Leoncini**.) Im Anschluſs an die Unterss. über die desmotropen Formen des Camphers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1995; C. **99**. II. 386) hat Vf. die Isomerieverhältnisse des Benzolazo-β-naphtols aufzuklären gesucht. Das synthetisch durch Einw. von Diazobenzolchlorhydrat auf β-Naphtol erhaltene *Benzolazo-β-naphtol*, $C_{16}H_{12}N_2O$, aus A. rote Nadeln mit grünem Metallreflex, F. 133°, nimmt in Benzollsg. auf Zusatz einer absolut äther. $FeCl_3$-Lsg. sogleich eine intensive Violettfärbung an, scheint demnach in Benzollsg. die Enolform zu besitzen. Die von DENARO (Gaz. chim. ital. **15**. 405) beschriebene Modifikation, F. 120°, hat Vf. nicht erhalten können. Auch versagten die in anderen Fällen mit Erfolg angewandten Isomerisierungsmethoden. Jedoch verwandeln sich die roten Nadeln des Benzolazo-β-naphtols beim langsamen Erhitzen mit 50%iger KOH bis zum Sieden, sowie auch beim Eintragen derselben in eine sd. 50%ige KOH-Lsg. in eine krystallinische, schwarze M., die, bei 136° sich zusammenziehend, bei 180—185° schm. Diese Substanz wird beim Aufbewahren zu einem amorphen, ziegelroten Pulver, das nach Erlangung eines gewissen Gleichgewichtszustandes zwischen 130—175° schmilzt. Beim Umkrystallisieren aus A., Bzl., Chlf., Aceton, Essigsäure, Essigsäureäthylester etc. geht die Substanz, F. 180—185°, vollständig in ihr *Isomeres*, F. 137°, über, während beim Umkrystallisieren aus Lg., Kp. 40—75°, neben der B. dieser Verb. immer ein in Lg. unl. *schwarzer Rückstand* gleicher Zus. $C_{16}H_{12}N_2O$, F. 185—187°, zurück-

Digitized by Google

blieb. — Die beiden Isomeren des Benzolazo-β-naphtols, das synthetisch gewonnene, F. 133°, und das beim Umkrystallisieren der schwarzen Form, F. 180—185°, erhaltene, F. 137°, lieferten mit HNO_2 ein und dasselbe *Nitroderivat*, F. 195°. Dagegen entstanden bei der Einw. von Brom auf die Eg.-Lsg. a. des niedriger schm. Isomeren ein *Bromierungsprod.* der Zus. $C_{16}H_5Br_7N_2O$, aus Bzl. eine rotbraune, krystallinische M., F. 210—215°, l. in k. konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe u. aus dieser Lsg. durch viel W. wieder unverändert ausfallend, und b. des bei 137° schm. Prod., ein weniger Brom enthaltender *Körper*, $C_{16}H_7Br_5N_2O$, aus Benzol rote Masse, F. ca. 250°. — Diese verschiedene Bromierungsfähigkeit der beiden Isomeren unter ganz gleichen Bedingungen erklärt Vf. durch die Annahme der Konstitutionsformeln I. und II. für dieselben:

I. 

F. 133°.

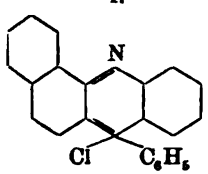
II. 

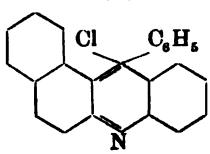
F. 137°.

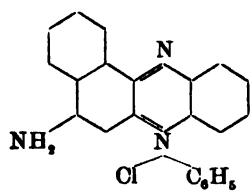
Homologe des Benzolazo-β-naphtols. *o-Toluolazo-β-naphtol.* Das nach den Angaben von ZINCKE u. RATHGEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2482) erhaltene o-Toluolazo-β-naphtol, F. 132°, liefert bei der Behandlung mit 50%ig. KOH ebenfalls ein dunkelbraun gefärbtes *Isomeres*, $C_{17}H_{14}N_2O$, F. 115°, das weit weniger beständig ist, als das entsprechende Benzolazo-β-naphtol. Doch gelingt auch in diesem Falle die Trennung der Isomeren, F. 115° und F. 132°, mittels Lg., das nur das höher schm. löst. — *p-Toluolazo-β-naphtol.* Beim Eintragen dieses ebenfalls von ZINCKE und RATHGEN (l. c.) beschriebenen Körpers in 50%ige KOH und beim Kochen mit Lg. wurde eine darin unl., tiefbraune M. der Zus. $C_{17}H_{14}N_2O$ erhalten, die jedoch beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sich heller färbt und bei 134° schm., danach also nur eine sehr geringe Stabilität besitzt.

Den Schluſs der Arbeit bilden kurze theoretische Betrachtungen über die mögliche Konstitution der beschriebenen Verbb. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 164—77. 7/9. [Juni.] Florenz. Istituto di studii superiori) ROTH.

F. Kehrmann, *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Isomeren des Rosindulins.* Die Einführung von NH_2-Gruppen in das Phenylnaphtophenazonium (I.) und in das Phenylisonaphtophenazonium (II.) erhöht die Lichtabsorption ihrer alkoh. Lsgg. Während die Stammsubstanzen gelb-orange sind, sind die Amidoderivate rot bis blau. Ist die Amidogruppe in Parastellung zum quaternären Stickstoff (IV.), so sind die Verbb. blau, ist sie in Parastellung zum tertiären Stickstoff (III.), so sind sie rot. In den eben genannten Fällen befindet sich die

I. 

II. 

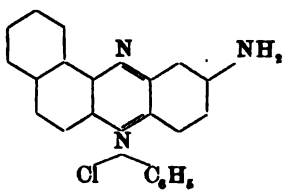
III. 

Amidogruppe im chinoiden Benzolkern. Befindet sie sich im zweiten, nicht chinoiden Benzolkern des Naphtalins, so sind die alkoh. Lsgg. blaugrün bis grüngelb, mit Ausnahme der Verb. V., welche rein violett ist. Die bisher genannten Verbb. sind be-

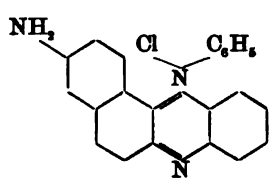
Digitized by Google

schrieben Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3097; C. **99**. I. 273; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 927. 2627; C. **99**. I. 1032; II. 913; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1543; C. **1900**. II. 123. Außerdem hat Vf. jetzt Isomere des Rosindulins dargestellt, welche die Amidogruppe in dem nichtchinoiden, mit dem quaternären Stickstoff verbundenen Benzolkern enthalten, z. B. Verb. VI., und zwar auf folgendem Umwege: Durch

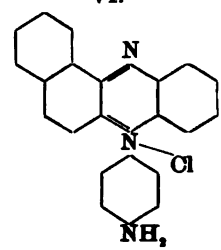
IV.



V.



VI.



Kondensation von 4-Amino-β-naphtochinon mit o-p-Diamidodiphenylamin erhielt er zunächst die noch eine Amidogruppe im Naphtalinkern in Parastellung zum tertiären Stickstoff enthaltende Verb. Wird diese mit Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt, so acetyliert sich nur die Amidogruppe des Benzolkerns. Die Amidogruppe des Naphtalinkerns kann nur auf bekannte Weise durch Diazotierung etc. eliminiert werden, und es hinterbleibt nun nach Verseifung Verb. VI. Diese sowohl, wie die entsprechende Metaverb. unterscheiden sich in ihrer Farbe kaum von der Muttersubstanz, dem Phenylnaphtophenazonium (I.). Es ist also die Einführung von Amidogruppen in diesen Benzolkern ohne Einfluſs auf die Nüance des Farbstoffes, eine Erscheinung, die analog auch beim Phenosafranin beobachtet wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3318; C. **95**. I. 336). Vf. giebt zum Schluſs eine ausführliche Tabelle über die Absorptionsspektren der verschiedenen Isomeren des Rosindulins. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 97—111. 15/8.) MUHLERT.

Mineralogische und geologische Chemie.

Carlo Rimatori, *Über Chabasite von Sardinien und aus dem Granulit von Striegau in Schlesien.* Chabasite, isoliert aus Granuliten von Maddalena, aus Granuliten von Striegau und aus vulkanischen Tuffen von Montresta, werden analysiert u. miteinander verglichen. Es enthalten die Chabasite von Maddalena (1.), Striegau (2.), Montresta (3.):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	48,66	18,32	2,18	5,47	4,64	1,56	19,17
2.	48,54	16,44	2,93	7,55	0,11	3,46	21,05
3.	47,96	22,51	—	6,27	Spuren	2,96	19,68.

Der Chabasit von Sardinien wurde bisher gefunden in Granulit, Porphyrit, altem vulkanischem Tuff und Basalt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 146—51. 19/8. Cagliari. Mineralog.-geol. Univ.-Museum.) FROMM.

G. A. Goyder, *Über Sulvanit, ein neues Mineral.* Dieses Mineral findet sich in beträchtlicher Menge in Erzen von einer Mine in der Nähe von Burra in Südaustralien. Es bildet das erste Beispiel für das Vorkommen eines Sulfids, das Vanadin als wesentlichen Bestandteil enthält. Zur Befreiung von Malachit u. anderen begleitenden Mineralien wird der Sulvanit in feiner Verteilung mit verd. HCl in der Kälte oder

Digitized by Google

mit 30%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade behandelt. Für das so gereinigte Prod. wurde die Zus. $3Cu_2S \cdot V_2S_5$ ermittelt. Das Mineral ist von dichter Beschaffenheit, zeigt bronzegelbe Farbe, fast schwarzen Strich; seine Härte ist 3,5; D. 4,0. Krystallinische Form konnte nicht beobachtet werden. — Bemerkung: Bei der Trennung der Schwefelsäure von Vanadin in salzsaurer Lsg. mufs Vanadinpentoxyd, V_2O_5, erst zu Vanadintetroxyd, V_2O_4, reduziert werden; anderenfalls ist das Bariumsulfat mit Vanadinsäure oder Bariumvanadat verunreinigt. (J. Chem. Soc. London **77**. 1094—96. September. Adelaide. School of Mines and Industries.) PRAGER.

H. L. Bowman, *Beiträge zur Kenntnis des Monazits.* Vf. untersuchte Material von verschiedenen Fundorten und konstatiert folgendes: Ebene der optischen Axen senkrecht zu {010}; spitze Bisectrix in der Symmetrieebene; positive Doppelbrechung; der optische Axenwinkel ist bei den amerikanischen Varietäten etwas gröfser als bei den alpinen. MIERS machte den Vf. darauf aufmerksam, dafs der Monazit (sowie andere Absorptionsspektra erzeugende Mineralien, wie der Cerit) äufserst leicht erkennbar ist, indem man einfach einen Krystall (selbst noch auf der Stufe) in direktem Sonnenlicht mit dem Handspektroskop beobachtet. Das vom Krystall reflektierte Licht zeigt, meist ganz deutlich, die charakteristischen, dunklen Streifen im Spektrum. Indem wegen der optischen Details auf das Original verwiesen sei, genüge es, die Fundorte des vom Vf. untersuchten Materials anzuführen: Frossnitz-Alpe bei Prägraten, Tirol; Tavetsch, Graubünden in der Schweiz; Valser Thal, Graubünden; Alpe Lercheltini, Binnenthal; Hitterö, Norwegen; Tintagel, Cornwall, Alexander County, Nord-Carolina; New-York City. An allen Vorkommnissen fanden sich folgende Formen: {100}, {010}, {011}, {$\bar{1}$01}, {110}, {$\bar{1}$11}, aufser ihnen gelangten noch 25 andere mehr oder minder häufig zur Beobachtung. Am Schlufs ein ausführliches Monazitlitteraturregister. (Z. Krystall. **33**. 113—26. Oxford.) HAZARD.

E. von Seyfried, *Augit aus Tephrit des Kreuzberges in der Rhön.* In dem Tephrit des Kreuzberges tritt neben porphyrisch ausgeschiedenem basaltischen Augit ({$\bar{1}$11}, {110}, {010}, {100}) in der Grundmasse ein lichtgrauer, sehr schwach oder gar nicht pleochroitischer Augit ({110}, {$\bar{1}$11}, {010}, {100}) auf, der aus dem Gestein durch Behandlung mit HCl, Na_2CO_3 und HF isoliert wurde. Wenn die HF die richtige Zeit einwirkte, zeigte sich der Augit nicht angegriffen, sondern blofs durch etwas mit HCl entfernbares, eingeschlossenes Magneteisen verunreinigt. Die Analyse ergab auf 100 berechnet:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
44,15	12,11	9,16	20,50	9,80	0,85	3,43.

Der Augit steht in seiner Zus. einem Ägirin sehr nahe, womit aber die hohe Auslöschungsschiefe (gegen c etwa 40°) u. der Mangel an Pleochroismus nicht recht im Einklang stehen. (Jahrbuch d. K. preuss. geolog. Landesanstalt **1896**. 3—38; Z. Krystall. **33**. 198. Ref. KAISER.) HAZARD.

O. A. Derby, *Über den Monazit.* Nach 68stündigem Stehen brachte k. verd. Salpetersäure 2,51, k. verd. Salzsäure 1,62, k. verd. Schwefelsäure 1,39% Phosphorsäure aus dem Monazit in Lsg. Vermittelst des Elektromagneten kann der Monazit leicht und scharf von Zirkon und Xenotim getrennt werden. Mikrochemisch erhält man mit einem Tropfen Schwefelsäure und nachfolgendem Abdampfen die charakteristische Krystallisation des Cers in doppelkugeligen Haufen radiär gestellter Nadeln oder in gurkenkernähnlichen Einzelkrystallen, und zwar am besten nach Auflösen in einem Tropfen W. und nochmaligem Eindampfen. In einem anderen Tropfen W. erhält man mit Ammoniummolybdat die Phosphorsäurerk. Dieselben Rkk. giebt der

Digitized by Google

Florenzit von Hussak u. Prior (Ceriumaluminiumphosphat), der aber durch seine Gestalt und Spaltbarkeit vom Monazit unterschieden werden kann. Verwechselungen sind wohl bloſs noch mit dem Xenotin möglich, da die Sulfate des Cers u. Yttriums sich auffallend ähneln. L. zirkonhaltige Silikate geben zwar auch ähnliche Krystallformen mit Schwefelsäure, dann fehlt aber die Phosphorsäurerk. Bei Diamantina scheint eine Neubildung von hellem Monazit um dunkle Kerne stattgefunden zu haben. Auch findet man dort Einschlüsse von Hämatitschuppen und Rutilnadeln und -körnern in dem Mineral, und da diese sicher sekundärer Natur sind, so wird man auch für den Monazit die Möglichkeit sekundärer Entstehung zugeben müssen, während man ihn bis jetzt zu den ältesten Ausscheidungen sehr saurer Gesteine rechnete. (Am. J. Science. Silliman [4] **10**. 217—21.) Hazard.

L. L. Penfield und **W. E. Ford**, *Bemerkenswerte Ausbildungen von Kalkspatkrystallen.* In tektonischen Spalten des Onondagakalksteins hat bei Union Springs Cayuga Co., N.-Y., eine in mehrfacher Hinsicht interessante Neubildung von Calcit stattgefunden. Die kleinen Krystalle weisen als Hauptform die Pyramide II. Ordnung $\{8\cdot8\cdot\overline{16}\cdot3\}$, auf deren Ecken durch das positive Rhomboëder $\{40\overline{4}1\}$ abgestutzt werden. Nach den Spitzen zu wird die Grundpyramide zunächst durch das Skalenoëder $\{7\cdot4\cdot\overline{11}\cdot3\}$ in Verbindung mit dem Rhomboëder $\{0\cdot12\cdot\overline{12}\cdot5\}$ abgestumpft, welche Formen schlieſslich ihrerseits durch das Skalenoëder $\{21\overline{3}1\}$ abgeschnitten werden. Das Skalenoëder $\{7\cdot4\cdot\overline{11}\cdot3\}$ tritt durch Verzwillingung in der Mitte öfter eingeschnürt an der nämlichen Lokalität auch selbständig krystallbildend auf. An anderen Krystallen daselbst fungiert das Rhomboëder $\{01\overline{1}2\}$ als Zwillingsebene entweder für zwei mehr keilförmig entwickelte $\{21\overline{3}1\}$ (gelegentlich durch Pyramiden zweiter Ordnung $\{8\cdot8\cdot\overline{16}\cdot3\}$ und Rhomboëder $\{80\overline{8}3\}$ eingeschnürt) oder für zwei $\{7\cdot4\cdot\overline{11}\cdot3\}$. Schlieſslich finden sich hier auch noch Zwillinge nach dem Rhomboëder $\{02\overline{2}1\}$, dasselbe verbindet alsdann zwei Skalenoëder $\{7\cdot4\cdot\overline{11}\cdot3\}$, welche bei gleichmäſsiger Ausbildung visierähnlich aussehen, durch übermäſsiges Wachstum zweier Flächenpaare aber auch die Gestalt einer Speerspitze bekommen können. — Den letztbeschriebenen Zwillingen ganz ähnliche Formen besitzen die sogen. Schmetterlingszwillinge von Egremont, Cumberland, England, Rhomboëder $\{10\overline{1}1\}$ als Zwillingsebene für Skalenoëder $\{21\overline{3}1\}$. — Sehr eigentümliche Krystalle fanden sich in der Stank Mine, Lancashire, England. Bei denselben wird die Pyramide $\{10\overline{1}0\}$ durch zwölf gleichmäſsig entwickelte Flächen zugeschärft, von denen sechs dem positiven Skalenoëder $\{21\overline{3}1\}$, die anderen sechs dem negativen Skalenoëder $\{2\cdot8\cdot\overline{10}\cdot3\}$ angehören. Am Ende sitzt das negative Rhomboëder $\{01\overline{1}2\}$. Aus dem Eläolithsyenit von Montreal in Canada kommen schlieſslich tafelförmige Calcite, welche auſser der Basis nur das häufige Rhomboëder $\{02\overline{2}1\}$ u. das seltene positive Skalenoëder $\{4261\}$ aufweisen. (Am. J. Science. Silliman [4] **10**. 237—44. Sheffield Laboratory, Yale University. New-Haven.) Hazard.

F. Auerbach, *Über die Elastizität und die Härte von krystallisierter, amorpher und wasserhaltiger Kieselsäure.* Die Unterss. wurden angestellt mit reinem Bergkrystall, mit durch Schmelzung im elektrischen Ofen erhaltenem, homogenem, isotropem Quarz u. mit ungarischem Opal (9,7% H_2O). Es wurde der Eindringungsmodul (E′) und die Härte (H) (vgl. Seite 808) bestimmt. In der folgenden Tabelle stehen unter A die beim Bergkrystall erzielten Messungen, welche sich auf die Hauptaxe als Druckrichtung beziehen, unter B die, bei denen die Druckrichtung senkrecht zur Hauptaxe lag, unter C die Mittel aus den Extremen A und B, unter D die beim geschmolzenen Quarz erhaltenen und unter E die für den Opal gewonnenen Zahlen.

Digitized by Google

	A	B	C	D	E
E′	10620	8566	9593	6970	3893
H	308	230	269	223	113

Hieraus geht hervor: 1. „daſs sowohl die Elastizität wie die Härte des amorphen Quarzes kleiner ist als der kleinste ihrer Werte für den Bergkrystall (bei der Elastizität sehr beträchtlich, bei der Härte nur eben noch etwas kleiner), und 2. daſs Elastizität u. Härte des Opals, selbst im Vergleich mit amorphem Quarz, sehr klein, nämlich nicht viel mehr als halb so groſs sind. Die erstere Thatsache hängt vielleicht damit zusammen, daſs sich der Quarz beim Schmelzen u. amorphen Erstarren ausdehnt, so zwar, daſs seine D. im natürlichen Zustande 2,68, im amorphen hingegen nur 2,23 beträgt, im letzteren Zustande also nur 83% von ersterem, u. dieses Verhältnis stimmt mit dem Härteverhältnis genau mit dem der Elastizitäten einigermaſsen überein. Die geringe Härte und Elastizität des Opals andererseits hängt zweifellos mit seinem Wassergehalte zusammen, u. es ist anzunehmen, daſs sie, und zwar in starkem Maſse, desto geringer ausfällt, je gröſser der Wassergehalt ist". (Ann. der Physik [4] **3**. 116—19. Jena.) HAZARD.

P. Termier, *Prasem von Laxer.* In einem zellig-kavernösen Dolomit setzen, mit zurücktretendem Eisenglanz und einigen Sulfiden vergesellschaft, Äderchen und Nester von Prasem auf, der beim Erhitzen im geschlossenen Rohr Spuren von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen abgiebt und nach dem Glühen grau erscheint. Wie die mikroskopische Unters. ergab, strotzte der Prasem von unzähligen winzigen Kryställchen eines schmutzig grünen oder blaſsbraunen, deutlich pleochroitischen, einaxigen Biotits. Vf. hält den Prasem, sowie die in der Nähe vorkommenden Sulfide von Blei und Zink und die Strontiumsalze für hydrothermale Absätze. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 47—48.) HAZARD.

P. Termier, *Roter Apatit.* Im Andesit von Guillestre (Dép. Hautes-Alpes) treten zahlreiche 0,1 mm lange und halb so dicke Apatitsäulchen auf, welche sich selbst im Dünnschliff durch feuerrote Farbe, sowie durch deutlichen Pleochroismus auszeichnen. Die nähere Unters. lehrte neben unregelmäſsig verteilten Einschlüssen von Eisenglanz in der Richtung der Hauptaxe reihenförmig angeordnete, vorzugsweise in der Nähe der Prismenflächen auftretende, stark pleochroitische Schnüre fremder Einschlüsse kennen, welche an die gewisser Apatite Norwegens — nach BRÖGGER (Z. Krystall. **16**. 89) aus Ceroxyd bestehend — erinnern. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 48—50.) HAZARD.

P. Termier, *Über eine Vergesellschaftung von Epidot und Zoisit und deren krystallographische Beziehungen.* Der Mont-Pelvas an der französisch-italienischen Grenze baut sich aus verschiedenen „grünen" Felsarten, Umwandlungsprodd. des Gabbros, auf. In diesen befinden sich Äderchen und Drusen von Prehnit, in welchem blaſsrote Zoisitnadeln und blaſsgrüne Epidotsäulen eingebettet sind (Analyse 1. und 2.):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	37,62	28,50	9,30	—	23,20	Sp.	Sp.	Sp.	2,01	100,63
2.	41,44	31,67	0,35	Sp.	25,03	0,69	0,28	0,41	1,38	101,25.

Der Zoisit ist vorherrschend Zoisit α (P. TERMIER, Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 148; C. **99**. I. 219), zurücktretend und mit jenem verwachsen Zoisit β. Epidot und Zoisit kommen ebenfalls vereint vor, und zwar ist letzterer in ersteren gesetzmäſsig eingewachsen.

Digitized by Google

Aus WEINSCHENK's (Z. Krystall. **26**. 156; C. **96**. II. 311) und den vorliegenden Unterss. geht hervor, daſs das Silikat $H_2Ca_4(Al_2, Fe_2)_3Si_6O_{26}$ trimorph ist, alle drei Modifikationen besitzen ungefähr dasselbe Krystallnetz und bei gleicher chemischer Zus. dieselbe D. Die erste Modifikation ist der Epidot. Sie tritt in den eisenarmen Varietäten selten auf, wird hingegen die beständigste, sobald der Eisenoxydgehalt mehr als 5% beträgt. In dieser Abart scheint die zusammengesetzte Partikel („particule complexe" WALLÉRANT's) genau binär und das Netz fast genau rhombisch zu sein. Die im allgemeinen starke negative Doppelbrechung variiert mit dem Eisengehalt. — Die zweite Form ist Zoisit α. So, wie die dritte Form, ist sie beständig in den eisenarmen Varietäten, tritt dafür aber sehr selten auf, sobald der Eisenoxydgehalt 4% überschreitet. Sie ist triklin, jedoch pseudorhombisch u. sogar pseudoquadratisch. Streng genommen weicht also ihr Netz von dem der vorigen Form ab, jedoch ist diese Differenz so klein, daſs beide vereint in einem krystallographischen Aufbau bestehen können. Das Polarisationsellipsoid weicht beträchtlich ab, denn Zoisit α ist sehr schwach doppelbrechend; optisch positiv, Dispersion der optischen Axen beträchtlich ($r<v$). Die Krystalle sind polysynthetisch verzwillingt. — Die dritte Form ist Zoisit β. Beständig unter denselben Verhältnissen wie die vorige, jedoch seltener auftretend. Das Netz scheint mit demjenigen des Zoisits α durchaus gleich zu sein. Diese Partikel ist ebenfalls triklin, pseudorhombisch und pseudoquadratisch. Das Polarisationsellipsoid weicht beträchtlich von dem der beiden vorigen ab; schwach doppelbrechend, optisch positiv; Dispersion sehr stark $r>v$. Polysynthetisch verzwillingte Krystalle. Wegen der weiteren krystallographischen Deduktionen sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 50—64.) HAZARD.

J. H. L. Vogt, *Weitere Untersuchungen über die Ausscheidungen von Titaneisenerzen in basischen Eruptivgesteinen.* Zu Lofoten im nördlichen Norwegen treten innerhalb desselben groſsen Eruptivgebietes von überwiegend Gabbrogesteinen gemeinschaftlich Titaneisenerz- u. andererseits Magnesiasilikatausscheidungen auf. Dies läſst sich nach Vf. nur dadurch erklären, daſs bei der Abkühlung des Gesteinsmagmas ungefähr gleichzeitig zwei verschiedene magmatische Differentiationsprozesse stattfanden. Bei dem einen fand eine Anreicherung namentlich von Titaneisenoxyden (Endresultat: Titanomagnetitspinellit [kurz Magnetitspinellit]), bei dem anderen von Magnesiasilikat statt (Endresultat: eisenarmes Olivin- oder Hypersthengestein). Hierin wird ein Beweis für die Richtigkeit des Satzes gesehen, daſs „beim theoretischen Maximalverlauf der Spaltungsvorgänge sich jeder Bestandteil zum Schluſs rein separieren muſs". Von den vier norwegischen Magnetitspinellitvorkommnissen befinden sich die von Stjernö in Finnmarken und von Andopen in Lofoten in notorischen Gabbrogesteinen, während das Auftreten in derartigen gepreſsten, resp. umgewandelten Gesteinen bei Solnör in Söndmöre und Hellevig in Söndfjord sehr wahrscheinlich ist. Kieselsäurearmut und Magnesia-, sowie Thonerdereichtum bedingen überall die reichliche Ausscheidung von Spinell, dessen Zus. bei Solnör:

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	Summe
61,8	4,6	18,1	1,05	14,75	100,3

ist, und der sich am meisten dem Pleonast nähert.

Bezüglich der Krystallisationsfolge ist hervorzuheben, daſs zwar bei mehreren der Erzausscheidungen der gewöhnlichen Ansicht entsprechend die Erze sich früher ausgeschieden haben als die Silikate, daſs aber bei den Magnetitoliviniten, -diallagiten, -spinelliten etc. sich dieses Verhältnis fast oder ganz umgekehrt zeigte. Als weitere Eigentümlichkeit ist hervorzuheben, daſs die Entstehung der Titan- u. Chromeisenerzausscheidungen in basischen Eruptivgesteinen im allgemeinen nicht auf Differen-

Digitized by Google

tiationsprozessen beruht, die ausschliefslich auf die Grenzgebiete beschränkt sind, also wohl in der Hauptsache durch die vom Nebengestein ausgehende Abkühlung hervorgerufen werden. Die Nickelmagnetkiesaussonderungen hingegen dürfen wohl als Grenzfacieserscheinung aufgefafst werden.

Unter sämtlichen bisher bekannt gewordenen Titaneisenerzausscheidungen treten nur zwei (Alnö in Schweden, San Paulo Distrikt in Brasilien) in Nephelinsyeniten auf, alle anderen in Gabbrogesteinen, unter denen wiederum die Labradorfelse sich auffallend oft durch solche Erzausscheidungen auszeichnen. Die eigentlichen Ilmenitausscheidungen mit etwa 40% Titansäure scheinen auf die Labradorfelse beschränkt zu sein, was jedoch nicht ausschliefst, dafs deren Titansäuremenge auch bis auf 10% (Andopen) herabsinken kann. Durch seine neueren Untersu. findet schliefslich Vf. die früher von ihm ausgesprochene Ansicht bestätigt, dafs die Titaneisenerzausscheidungen an basische Eruptivgesteine gebunden sind, deren SiO_2-Gehalt 55—57 oder auch bis 59% beträgt. Die Chromeisenerzaussonderungen beschränken sich auf noch basischere Eruptivgesteine mit nur 43—45% SiO_2. A priori will Vf. damit nicht in Abrede stellen, dafs auch saurere Eruptivgesteine Eisenerzausscheidungen als magmatische Differentiationsprodukte führen könnten, doch dürften dann ganz andere chemisch-mineralische Verhältnisse herrschen, und jedenfalls die Titanmengen nur geringe seien. (Zeitschrift für praktische Geologie **1900**. 233—42. Christiania.)

HAZARD.

A. Lacroix, *Die Nephelingesteine des Puy de Saint-Sandoux.* Die Gesteine des Puy de Saint-Sandoux unterscheiden sich insofern von allen anderen des jungen zentralfranzösischen Massivs, als sie nephelinreich sind, es sind nämlich Nephelinite mit Olivin, Tephrite mit Olivin und sehr nephelinreiche Dolerite. Die Nephelinite und Tephrite bilden dicke Gänge und feine Adern in den Peperiten, während der Dolerit eine Art Schlieren im Nephelinit aufbaut u. den letzteren gangförmig durchsetzt. Der Dolerit bietet grofse mineralische und strukturelle Abweichungen dar. Er besteht hauptsächlich aus grofsen Nephelinen, einem Mineral der Hauynsodalithgruppe mit titanhaltigem Augit, Änigmatit, Apatit, Ilmenit und gelegentlich spärlichem Olivin. Diese Bestandteile werden durch Labrador mit Höfen von Anorthoklas verkittet. Glas ist fast stets vorhanden und ruft durch Überhandnehmen porphyrische Struktur hervor. Mineralisch steht der Dolerit dem Teschenit von Fallagueira (Portugal) nahe, strukturell schwankt er zwischen einem körnigen Teschenit und einem porphyrischen Tephrit. — Der Nephelinit und der olivinführende Tephrit unterscheiden sich durch den Gehalt an hellen Bestandteilen (bei ersterem Nephelin, bei letzterem Nephelin und Labrador). Der Teschenit nimmt durch Reichtum an SiO_2, Al_2O_3 und Alkalien und entsprechende Armut an Kalk, Eisen u. Magnesium eine Sonderstellung ein. — Hinsichtlich ihres Kalkreichtums nähern sich die Nephelinite und Tephrite von St. Sandoux den Basalten der Limagne, von denen sie sich andererseits durch viel gröfseren Natriumgehalt unterscheiden. — Von den Analysen giebt 1. die Zus. eines olivinhaltigen Nephelinits, 2. die eines olivinhaltigen Tephrits, 3. die eines porphyrischen doleritischen Tephrits u. 4. die eines körnigen Teschenits an.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
1.	42,9		21,1	3,7	8,3	11,6	5,2	4,2	0,7	3,1	100,8
2.	44,0		16,9	8,6	8,7	9,9	5,9	4,0	1,0	1,9	100,9
3.	47,3	0,5	20,5	3,2	5,1	6,5	4,6	3,9	1,8	7,0	100,4
4.	47,0	0,6	22,0	3,6	4,7	6,1	4,1	4,0	2,1	6,4	100,6.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 283—85.) HAZARD.

Digitized by Google

H. Fresenius, *Chemische Untersuchung des Kiedricher Sprudels.* Die schon seit langem bekannte Kochsalzquelle wurde 1888 durch Bohrung vertieft und lieferte am 12. April 1900 in 24 Stunden 169 cbm. Die Unters. des W. ergab $D^{17,5}$. 1,006 63, 24,3° C. und folgende Zus. auf 1000 Gewichtsteile:

NaCl	KCl	LiCl	NH_4Cl	$CaCl_2$	NaBr	NaJ
6,819 597	0,376 383	0,055 793	0,000 489	0,982 792	0,003 075	0,000 017
$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$
0,121 346	0,023 328	0,000 414	0,173 064	0,086 738	0,013 485	0,002 405
$Ca(AsO_2)_2$	$Ca(PO_3)_2$	SiO_2	Summe	CO_2*)	CO_2 völlig frei	Summe aller Bestandteile
0,000 207	0,000 035	0,049 571	8,708 739	0,127 617	0,178 860	9,015 216.

*) Mit den einfachen Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden.

Bischoff, der den Sprudel bald nach der Bohrung untersuchte, fand fast dreimal soviel kohlensauren Kalk, dagegen blofs den vierten Teil kohlensaures Eisenoxydul. Nach den Ergebnissen ist der Sprudel ein Mittelglied zwischen den kalten Kochsalztrinkquellen und den zum Baden, aber auch zum Trinken benutzten Kochsalzthermen, also zu Bade- und Trinkkuren geeignet. (Wiesbaden bei Kreidel **1900**. 21 SS.; Sep. vom Vf.) Hazard.

Analytische Chemie.

Jules Wolff, *Ein neuer Indikator für die Acidimetrie, seine Anwendung zur Bestimmung der Alkalicarbonate und der Borsäure.* (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 600—5. — C. **1900**. I. 1242.) Woy.

H. Courtonne, *Ferrisalicylat als neuer Indikator für die Acidimetrie.* Dieser neuerdings von Wolff (S. 688 u. vorst. Ref.) empfohlene Indikator ist bereits von Weiske (J. pr. Chem. **12**. 157; C. **75**. 599) angegeben worden. Vf. bedient sich desselben schon lange wegen seiner grofsen Empfindlichkeit. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 344—45. 15/9.) Woy.

N. Blattner und **J. Brasseur**, *Methode zur Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat nebeneinander.* Schweflige S. reduziert leicht Chlorat zu Chlorid, ist aber ohne Einw. auf Perchlorat. Um in Nitraten Chlorat neben Perchlorat zu bestimmen, lösen Vff. 20 oder 40 g Substanz in 200 ccm, titrieren in 50 ccm Chlorid mit $^1/_{10}$ n. Silberlsg., leiten in weitere 50 ccm SO_2 ein oder mischen mit 50 ccm einer gesättigten wss. Lsg. von SO_2, erhitzen zum schwachen Kochen zur Verjagung der überschüssigen SO_2, neutralisieren mit reinem Calciumcarbonat und titrieren Chlorid- und Chloratchlor. Das Perchlorat wird in alter Weise (S. 780) bestimmt. In einer gröfseren Anzahl von Mustern von sogen. raffiniertem Chilisalpeter konnte die Ggw. von Chlorat nicht konstatiert werden, dagegen 0,15—1,0% KClO. (Chem.-Ztg. **24**. 793. 19/9.) Woy.

Schucht, *Apparat zur Vorausbestimmung des Rückganges in Superphosphaten* (s. Kaehler & Martini S. 283). (Z. f. angew. Ch. **1900**. 765. — C. **1900**. II. 283.) Arendt.

F. A. Gooch und **Julia C. Morris**, *Jodometrische Bestimmung der Arsensäure.* Die Wechselwirkung zwischen einem l. Arseniat und einem l. Jodid in hinreichend

Digitized by Google

saurer Lsg. führt zu einer Reduktion der Arsensäure und zum Freiwerden von zwei Atomen Jod für jedes reduzierte Molekül Arsensäure. Soll die Rk. vollständig werden, so ist darauf zu achten, daſs die oxydierende Wirkung des freien Jods verhindert wird. GOOCH u. BROWNING (Am. J. Science, SILLIMAN **40**. 66. 1890) erreichten dies, indem sie das freie Jod verflüchtigten. WILLIAMSON (Journ. Soc. Dyers and Colorists **1896**. 86—89) gab einen Weg an, wie der oxydierenden Wirkung durch Überführung des Jods in Jodwasserstoffsäure vorgebeugt werden könnte. In bezug auf diese letztere Methode kommen die nachprüfenden Vff. zu dem Resultat, daſs sich nach derselben eine willkürliche Korrektur um 0,0030 g nötig macht, falls direkt mit Thiosulfat titriert wird, und daſs diese Korrektur auf die Hälfte bis 0 herabsinkt, wenn die Bestimmung mit Jod nach dem Neutralisieren mit saurem kohlensauren Kalium gemacht wird. Bei dieser Sachlage empfiehlt sich natürlich der Abdampfprozeſs, bei dem das Arseniat durch Kochen mit Schwefelsäure u. Jodkalium reduziert wird, da bei demselben keinerlei Korrektur nötig ist. Es ist übrigens möglich, das Volum hierbei so weit zu verringern, daſs man nicht länger als 5—6 Min. zu kochen braucht. Die Vff. erhitzen die Arseniatlsg. in einer ERLENMEYER'schen Flasche mit Jodkalium (0,5 g Überschuſs gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge) und 10 ccm H_2SO_4 von halber Konzentration, und zwar unter solchen Verhältnissen, daſs das gesamte Volum 50—75 ccm beträgt. Die Fl. wird so lange gekocht, bis über ihr keine Joddämpfe mehr sichtbar sind, hierauf wird die Jodfärbung durch vorsichtiges Zusetzen von schwefliger S. beseitigt, mit k. W. verdünnt und rasch abgekühlt. Die Lsg. wird dann mit Kaliumhydroxyd nahezu und mit saurem kohlensauren Kalium vollständig neutral gemacht, die reduzierte S. aber nach Zusatz des Stärkeindikators mit Jod titriert. Auf diese Weise gelangten die Vff. zu Resultaten, bei denen sich die Fehler zwischen —0,0008 und +0,0013 g hielten, gewöhnlich aber nahezu gleich Null waren. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **10**. 151 bis 157. Kent. Laboratory of Yale University.) HAZARD.

Raulin, *Bestimmung des Kaliums durch Phosphormolybdänsäure.* Angesichts der Veröffentlichung von WAVELET (S. 689) wird von GAROLA in einem Briefe an die Redaktion auf eine Arbeit von RAULIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 289; C. **90**. I. 615) hingewiesen und der Inhalt derselben wiedergegeben. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 345—47. 15/9.) WOY.

R. Grassini, *Über eine neue Farbenreaktion des Alkohols.* Vf. hat beobachtet, daſs beim Überschichten einer mit Rhodankalium versetzten verd. Kobaltchlorürlsg. mit Alkohol sich dieser himmelblau färbt. Ggw. von Nickel hindert nicht diese Rk., die anscheinend auf einer Reduktion des Kobaltsalzes beruht, da Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd die Färbung aufhebt. Wie Äthylalkohol verhalten sich auch Methyl-, Amyl- und Isobutylalkohol, während Äther und Ester diese Farbenrk. nicht geben. Man kann daher auf diese Weise Alkohol auch in wasserhaltigen Äthern, Fruchtessenzen des Handels etc. nachweisen, u. verfährt man zweckmäſsig folgendermaſsen: Zu 2—3 ccm einer 5%igen Kobaltchlorürlsg. fügt man 2—3 ccm einer Sulfocyanatlsg. u. giebt alsdann mittels einer Pipette unter geringem Schütteln den zu prüfenden Ester oder Äther hinzu. Bei Ggw. von Alkohol ist nach einigem Stehen die obere Schicht mehr oder weniger intensiv blau gefärbt, besonders deutlich an der Berührungsstelle der beiden Fll. — Vf. empfiehlt diese Farbenrk. wegen ihrer Einfachheit und schnellen Ausführbarkeit vornehmlich den Zollbehörden. Auch kann dieselbe zum qualitativen Nachweis von Kobalt dienen. (L'Orosi **23**. 224—25. Juli. [Juli.] Florenz.) ROTH.

Carl Böttinger, *Zum Nachweis von Aldehyd in Gärungsessig.* Vf. hat bisher keinen aldehydfreien Gärungsessig gefunden u. schlägt daher vor, zur Unterscheidung

Digitized by Google

von Gärungsessig u. verd. Essigsäure Rkk. zu wählen, welche sich auf den Nachweis von Aldehyd in ersteren stützen. Überschichtet man eine Lsg. kleiner Mengen Resorcin oder Pyrogallol in reiner konz. H_2SO_4 vorsichtig mit Gärungsessig, so entsteht die gelbe Zone, die bei vorsichtigem Schwenken in einen intensiv rotbraun gefärbten Ring übergeht. Bei unvorsichtigem Zugießen entsteht eine rotbraune Fl. Auch der Abdampfrückstand von Gärungsessig giebt die Rk., verd. Essigsäure dagegen nicht. Die Farbenrk. des Gärungsessigs mit der Pyrogallolmischung hat eine entfernte Ähnlichkeit mit der von stark nitrathaltigem W. u. der gleichen Mischung, was zu beachten ist. (Chem.-Ztg. **24**. 793—94. 19/9.) Woy.

A. Bianchi, *Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin.* Vf. prüfte mehrere Methoden auf ihre Verwendbarkeit für die quantitative Bestimmung von Invert- und Traubenzucker bei Gegenwart von Dextrin. Bei der Methode von Wiley, auf der Änderung des Drehungsvermögens der Lävulose bei verschiedenen Temperaturen beruhend, beeinflußt ein Gehalt von Maltose, die sich häufig in Handelsglucose findet, die Resultate, da auch Maltose ihr Drehungsvermögen mit der Temperatur ändert. Bei der Prüfung der Methode Sachsse, bei der nach Soxhlet die verschiedenen Reduktionskoeffizienten von Lävulose u. Glucose gegen Fehling'sche Lsg. und Sachsse'sche Quecksilberjodidlsg. benutzt werden, ergab sich, daß bei verschiedenen Konzentrationen die Reduktionskoeffizienten gegen Sachsse'sche Lsg. sich für Glucose nur wenig, für Lävulose aber sehr erheblich änderten. Auch das Verf. von Lieben (Zerstörung der Lävulose durch Salzsäure und Bestimmung des reduzierenden Zuckers vor und nach der Behandlung) ist nicht zu verwenden, da auch aus Dextrin reduzierende Stoffe gebildet werden. Verss., das Dextrin mit Baryt oder A. zu entfernen, mißlangen wegen des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Dextrine gegen die Reagenzien. Die Unterss. sollen fortgesetzt werden. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **29**. 515—20.) Mach.

J. Bellier, *Nachweis u. Bestimmung des Dulcins in Nahrungsmitteln.* Dulcin, auch Sucrol genannt, Phenetolcarbamid, $CO{\cdot}NH_2{\cdot}NH{\cdot}C_6H_4O{\cdot}C_2H_5$, ist etwa 200-mal so süß wie Zucker, nur zu 0,125% in k. W. l., ebenso swl. in Ä., Bzn., Chlf., CCl_4, ll. in A., Äthylacetat, Amylacetat. Bei dem zum Nachweis von Saccharin üblichen Gang wird es nicht gefunden. Zum Nachweis in Wein u. Bier hat Morpurgo eine Methode der Extraktion mit A. angegeben. Zur Identifizierung des Dulcins dient die Schwefelsäure-Phenol-Ammoniakrk. oder die Jorissen'sche Rk. Vf. giebt folgende neue Rkk.: Beim Bromieren der wss. Lsg. scheidet sich ein Bromprod. ab, doch ist diese Rk. für geringe Mengen Dulcin nicht scharf genug. Löst man Dulcin in konz. Schwefelsäure, setzt einige Tropfen 30—40%igen Formaldehyds zu und verd. mit W., so scheidet sich ein flockiger Nd. in fast gleichem Gewicht wie das angewandte Dulcin aus. Bei weniger als 1 mg Dulcin zeigt sich noch deutliche Trübung bei Anwendung von 1 ccm konz. Schwefelsäure, 1 Tropfen Formaldehyd und 5 ccm W. Als Ausschüttelungsfl. empfiehlt sich Essigäther. Limonaden u. mit W. verd. Sirupe werden alkal. gemacht u. direkt ausgeschüttelt. Wein bereitet man durch Zusatz von 2 g Quecksilberacetat zu 200 ccm und etwas NH_3, Bier durch Zusatz von 2—3 g Natriumphosphorwolframat und 10—20 Tropfen Schwefelsäure vor, schüttelt dann mit 50 ccm Essigäther aus und prüft den Extraktionsrückstand mit Schwefelsäureformaldehyd. Entsteht ein deutlicher Nd., so filtriert man ihn nach 24 Stdn. ab, wäscht mit W. aus, trocknet und wägt ihn. Entsteht nur eine leichte Trübung, so zieht man die Jorissen'sche Rk. mit heran, welche noch 0,5 g Dulcin in 100 ccm Fl. erkennen läßt. Die Methode ist in gleicher Weise auf Zucker- und Backwaren anwendbar. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 333—37. 15/9.) Woy.

Jules Wolff, *Über die Zusammensetzung und Untersuchung der Zichorienwurzel.*

Digitized by Google

Vf. hat seine Unterss. von Zichorienwurzel (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 157 u. 187; C. **99**. II. 211) an 1899er Ernte fortgesetzt. Menge und Natur des Inulins schwanken mit den atmosphärischen Bedingungen, der Größe der Wurzeln und dem Grad der Reife. Die das Inulin begleitenden und ihm ähnlichen Körper scheinen den von TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 51; C. **93**. II. 427) für die Topinamburknollen angegebenen sehr nahe zu stehen. Vf. teilt sie in zwei gut unterschiedene Gruppen: in solche, die mit Hefe nicht direkt vergären, und solche, welche der direkten Gärung fähig sind, erstere hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich das gewöhnliche Inulin $[\alpha]_D = -36{,}57°$, letztere Inulin, deren Drehung gering oder fast gleich Null ist. Synanthrose ist entgegen der früheren Mitteilung in der Zichorienwurzel nicht vorhanden. Die bald nach der Zerkleinerung bei 100° getrocknete Wurzel verliert keine ihrer Eigenschaften. Ein im Wasserbade völlig ausgetrocknetes Gemisch des Saftes mit feinem Sand und etwas $CaCO_3$ hält sich ebenfalls mehrere Monate lang unverändert.

Zur Isolierung der Inuline trocknet Vf. 50 g Wurzelfleisch bei 100°, erschöpft zur Beseitigung reduzierender Stoffe mit k. 80%ig. A., extrahiert dann mit W., fällt die wss. Lsg. mit Bleiacetat und Natriumsulfat im Überschuß und filtriert. Durch Zusatz des 10fachen Vol. absol. A. fällt Inulin. Im Filtrat scheidet sich auf Zusatz des gleichen Volums Ä. ein durchsichtiger brauner, gummiartiger Stoff aus, der u. a. Dextrose enthält. Eine völlige Trennung des unvergärbaren Inulins von den ihm ähnlichen vergärbaren Substanzen erreicht man durch Vergären des wss. Extraktes der Zichorie mit untergäriger Bierhefe. Die verbleibende Zuckerart ist reines Inulin, wie durch Polarisation vor und nach der Inversion, sowie gewichtsanalytische Bestimmung der durch die Inversion gebildeten Lävulose übereinstimmend erwiesen wurde. Das Verhältnis von Inulin zu vergärbarem Inulin ist in der Trockensubstanz, wie im Safte dasselbe. Als Lävulose berechnet, kamen auf 66,0% Gesamtinversionssubstanz 24,3% Inulin und 41,7% vergärbares Inulin = 1 : 1,7. In 100 ccm des gel. Saftes wurden 13,5 Volumproz. A. gebildet, und zwar durch direkte Vergärung 8,6 Volumproz., nach Inversion des Restes und erneuter Vergärung 4,9 Volumproz., also wiederum im Verhältnis 1 : 1,7. In der Wurzeltrockensubstanz kamen auf 60,6% Lävulose 8,1% Dextrose, im Safte auf 20,3% Lävulose 2,6% Dextrose. Das Verhältnis beider Zuckerarten ist also 7,5, resp. 7,8 : 1. Infolge der leichten Vergärbarkeit könnte Zichorie vielleicht für Alkoholfabrikation in Betracht kommen. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **3**. 593—99. September. Paris.) WOY.

Technische Chemie.

C. Elschner, *Über Verwertung der Fluorgase der Superphosphatfabrikation.* Das direkte Hinausführen der sauren fluorhaltigen Abgase des Aufschlußprozesses der Superphosphatfabrikation durch den Schornstein in die Atmosphäre ist neuerdings von den meisten Gewerbeinspektionen verboten, und infolge dessen werden Anlagen geschaffen, in denen das in den Gasen enthaltene Fluorsilicium durch fein verteiltes W. zersetzt wird. Die saure Fl. der ersten beiden Kammern, D. 10—12 Bé., kann durch Behandlung mit 10% NaCl-Lsg. zu Kieselfluornatrium verarbeitet werden. Neuerdings stellt man aus ihr KESSLER'sche Fluate, Lsgg. von Kieselfluor-Aluminium und -Magnesium, her, welche als Härtungsmittel für Kalk- und Sandsteine dienen. Nach einem neuen Patent wird die rohe Kieselfluorwasserstoffsäure der ersten Kammern durch gedörrten und gemahlenen Lehm aufgesaugt. Die getrocknete und gemahlene M. wird als Konservierungsmittel für Stalldünger verwendet, indem sie mit einem zweiten Streupulver aus Schwefelsäure und Kieselgur über den frischen Dünger gestreut wird. Statt des letzten Pulvers könnte man auch gemahlenes Disulfat verwenden. (Chem.-Ztg. **24**. 795. 19/9.) WOY.

Digitized by Google

O. Rebuffat, *Einwirkung von Meerwasser auf die Puzzolanmörtel.* Vf. zieht aus seinen Verss. folgende Schlüsse: I. Das Meerwasser verwandelt den Cement der Puzzolanmörtel in ein Aluminiumhydrosilikat, enthaltend kleine Mengen Kalk und Magnesia und nicht unbedeutende Mengen Alkali. — II. Ein solches Silikat ist infolge seiner Zus. ganz indifferent gegen die Salze des Meerwassers. — III. Da in den im Meerwasser befindlichen Puzzolanmörteln der Kalk schliefslich völlig verschwindet, kann die von MICHAËLIS empfohlene Anwendung gemischter Mörtel aus Cement und Puzzolanen nicht den Zweck haben, den freien Kalk des Cements zu binden. — IV. Die klassische bewährte Weise, die Puzzolane zu verwenden, nämlich sie einfach durchzusieben, scheint am besten ihrer Natur zu entsprechen und ist jedenfalls zweckmäfsiger, als sie zu mahlen u. ihnen noch unwirksamen Sand unterzumischen. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 157—64. 7/9. [Mai.] Neapel. Gabinetto di Chimica della R. Scuola per gl'Ingegneri.) ROTH.

O. Rebuffat, *Über die Konstitution der hydraulischen Cemente.* Vf. wendet sich gegen die unrichtige Wiedergabe seiner „Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente" (Gaz. chim. ital. **28**. II. 209; C. **98**. II. 1146) seitens ROHLAND's (Thonind.-Ztg. **1900**. 1065) und gegen die von diesem zitierten Beobachtungen von MICHAËLIS. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 177—82. 7/9. [4/7.] Neapel. Laboratorio di Chimica della R. Scuola per gl'Ingegneri.) ROTH.

O. Rebuffat, *Die künstlichen Puzzolane.* Vf. giebt zunächst einen kurzen historischen Rückblick über die Herstellung und Verwendung künstlicher Puzzolane, die allerdings heute bei dem geringen Preise der natürlichen Puzzolane ihre Bedeutung verloren haben u. nur ein theoretisches Interesse beanspruchen. Die Resultate seiner bisherigen Verss. fafst Vf. folgendermafsen zusammen: I. Das Aluminiumsilikat, $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, erlangt beim Erhitzen auf 700—800° unter Wasserverlust Puzzolannatur. Seinem Gehalt an diesem Silikat verdankt der Thon die Fähigkeit, beim Erhitzen auf 700—800° Puzzolaneigenschaften anzunehmen. — II. Das betreffende Aluminiumsilikat kann nicht mehr das beim Erhitzen auf 700—800° verlorene Hydratationswasser direkt wieder aufnehmen. Durch das Erhitzen auf 700—800° wird das Silikat nicht leichter zersetzbar gegen Salzsäure, aber ll. in verdd. Alkalilsgg. — III. Das Silikat $2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ verbindet sich mit Kalk bei Ggw. von W. zu einer Verb. $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 10H_2O$, u. die B. dieser Verb. bedingt das Bindungsvermögen der Puzzolanmörtel aus Kaolin oder aus anderen Puzzolanen mit auf 700—800° erhitztem Thon. — IV. Das Silikat $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 10H_2O$ wird leicht von SS. oder von Ammonium- oder Magnesiumsalzlsgg. zers. Die Ammonium- und Magnesiumsalze entziehen den Kalk, und es hinterbleibt ein Aluminiumhydrosilikat, $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$, das in seinen chemischen Eigenschaften gewissen Varietäten des *Halloysits* gleicht. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 182—90. 7/9. [5/6.] Neapel. Laboratorio di Chimica della R. Scuola per gl'Ingegneri.) ROTH.

F. Strohmer, H. Briem u. **A. Stift**, *Mehrjährige Zuckerrüben und deren Nachzucht.* Die von BRIEM gemachte Beobachtung, dafs Zuckerrüben mehr als einmal Samen tragen können, veranlafste die vorliegenden Verss., welche bestätigen, dafs es sehr wohl möglich ist, die Rübe, wenn bestimmte Zellpartien gesund erhalten werden und sie unter geeigneten Vorsichtsmafsregeln überwintert wird, zu mehrjährigem (bei einzelnen bis zu viermaligem) Samentragen zu bringen. Die Zus. dreijähriger Mutterrüben zeigte keinen wesentlichen Unterschied von der zweijähriger Rüben, doch traten in der äufseren Form (Neubildungen am Kopf und an der Seite der Wurzel) und auch im inneren Bau (dunklere Farbe und Verholzung der Stammwurzel) Verschiedenheiten auf. Weder die Unters. der Stammwurzel und der Neubildungen für sich, noch die von vierjährigen Mutterrüben führte zur Auffindung charakteristischer Merk-

Digitized by Google

male in der Zus., indessen ist nach den neueren Unterss. der Vff. die Entw. neuer Samentriebe bei mehrjährigen Rüben an das Vorhandensein einer genügenden Menge Rohrzucker gebunden. Mit dem Alter der Rübe scheint auch der Gehalt des reinen Samens an N-haltigen Stoffen, Fett und Asche, allmählich höher zu werden. Die in wiederholten Verss. aus den Samen zwei- bis fünfjähriger Rüben gezogenen Zuckerrüben zeigten mit dem Alter der Mutterrüben bis zur dritten Generation einen sehr deutlich steigenden Gehalt an Zucker und eine Abnahme der zuckertechnisch ungünstig wirkenden N-haltigen Substanzen u. Mineralstoffe. Die guten Eigenschaften einer Mutterrübe bleiben sicher bis zur dritten Nachkommenschaft erhalten. Vff. sehen vorläufig von einer Verallgemeinerung ihrer Resultate ab. Die noch nicht abgeschlossenen Unterss. sind inzwischen weiter verfolgt worden und berechtigen schon jetzt zu der Hoffnung, auf diesem Wege zu einer neuen aussichtsreichen Zuchtrichtung im Rübensamenbau zu gelangen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **29**. 502—14. Vers.-Stat. d. Ver. f. Rübenzucker-Industrie.) MACH.

K. Andrlik, *Über Citronensäure im Saturationsschlamm.* Dem Vf. ist es gelungen, aus dem Saturationsschlamm aufser Oxalsäure bisher zwei krystallisierende S8. zu isolieren, wovon die eine in beträchtlicherer Menge vorkommende als Citronensäure identifiziert wurde, die andere, nur in geringerer Menge gewonnene, für Tricarballylsäure angesprochen wird, welcher sie durch F. und ihre geringe Löslichkeit in Äther am meisten ähnelt.

Um die Menge der Citronensäure im Saturationsschlamm zu bestimmen, wurden 200—250 g davon, wie bei dem Nachweis dieser S., mit Sodalsg. gekocht, die Oxalsäure aus essigsaurer Lsg. durch $CaCl_2$ ausgefällt und dann die Citronensäure als Kalksalz gewogen. Vf. giebt an, dafs in der Schlammtrockensubstanz im Mittel 0.7% und zwischen 0,16—1,21% Citronensäure enthalten sind. Es fragt sich, ob die S. selbst in verschiedenen Mengen schon im ursprünglichen Safte vorhanden ist, oder ob nicht etwa die Arbeitsweise einen erheblichen Einfluſs auf ihre Ausscheidung bei der Saturation ausübt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 645—48.) PROSK.

L. Schlein, *Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für Denaturierungsholzgeist.* Die englische Vorschrift verlangt zum Unterschied von der deutschen, welche darüber nichts besagt, eine alkalische Rk. des Holzgeistes, von dem 25 ccm = 5—6 ccm $^1/_{10}$ n. S. verbrauchen sollen. Alkal. Holzgeist hat aber die sehr unangenehme Eigenschaft des Nachdunkelns. Hinsichtlich der Farbe wird in England nichts vorgeschrieben. Setzt man Holzgeist in einem farblosen Glase dem direkten Sonnenlicht aus, im Sommer 2—3 Tage, im Winter entsprechend länger, so giebt die geringste Gelbfärbung die Gewifsheit, dafs die Ware sich stark nachfärben wird. Über den Kp. enthält die englische Vorschrift keine Bestimmung. Sie verlangt ein Minimum von 1% Allylalkohol, das beliebig überschritten werden darf, die deutsche gestattet nur 1,5—2%. In Deutschland sind Ester bis zur schwachen Opaleszenz, der wss. Lsg., in England bis 3% gestattet. (Chem.-Ztg. **24**. 795—96. 19/9.) WOY.

Häpke, *Gefährliche Bleichmittel.* Eine Sendung von 9 Kisten Natriumsuperoxyd zu je 60 kg ist Anfang dieses Jahres nach Japan unter der Bezeichnung „Chemikalien" verladen worden, um zur Herstellung von H_2O_2 zu dienen. Beim Ausladen explodierte eine der beiden zuerst herausgenommenen Kisten mit furchtbarem Knall, verletzte mehrere Arbeiter teils sehr schwer, teils tödlich u. verursachte einen Brand des Leichters. Das Na_2O_2 war in den Kisten in schwachen Zinkbüchsen verpackt, von denen noch mehrere beschädigt waren. Die falsche, die Vorschriften über den Transport nicht erfüllende Deklaration der Ware wird ein gerichtliches Nachspiel für den Absender haben. (Chem.-Ztg. **24**. 753—54. 5/9. Bremen.) WOY.

Digitized by Google

Heinrich Seidel, *Über Sulfitcelluloseablauge.* Die Abhandlung enthält eine erschöpfende Zusammenstellung der bisher gemachten Erfahrungen betreffs der Zus. und Verwertung der *Sulfitablaugen* der *Cellulosefabrikation*, zum grofsen Teil nach Vf.'s eigenen bereits früher einzeln veröffentlichten Verss. (Z. f. angew. Ch. 1900. 951. [18/9.].) RUFF.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren. **Eduard Theisen**, Baden-Baden, *Verfahren zur Reinigung von Gasen und zur Gewinnung von in den Gasen enthaltenen Bestandteile.* Um eine schnelle Reinigung der Gase und die Gewinnung starker Absorptionslaugen herbeizuführen, wird die Absorptions- und Kühlfähigkeit der Waschflüssigkeit dadurch erhöht, dafs bei dem Aufeinandertreffen der Gase mit der Fl. eine heftige Verdampfung der letzteren, event. verbunden mit einer Zerstäubung, veranlafst und dann in einer zweiten Stufe des Verf. die Fl. durch Kondensation, mit allem, was sie im dampfförmigen Zustand an sich gerissen hat, niedergeschlagen wird. (Patentbl. **21**. 1069. DRP. 111825. 24/12. 98.)

Elektrochemie. **James Hargreaves**, Farnworth-In-Widnes, Lancaster, England, *Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen.* Bei der Herstellung dieser Diaphragmenelektrode wird ein Drahtgewebe oder eine perforierte Metallplatte fest ausgestreckt und mit einer breiartigen, porösen oder schwammigen Substanz, z. B. Thon, Papier, bedeckt, die geeignet ist, für einige Zeit eine haltbare Schicht zu bilden. Hierauf wird eine dünne Lage aus hartem Material, z. B. Portlandzement oder dergl. aufgelagert und schliefslich eine Deckschicht aus weichem oder porösem Material wie Asbest, Schlackenwolle, Thon, oder am vorteilhaftesten ein Mischung aus Asbest u. Kalk, die durch Sättigung mit einer Natriumsilikatlsg. gehärtet wird, angeordnet. Das so geschichtete Diaphragma ist auf der einen Seite dicht, auf der anderen porös. Eine derartige Diaphragmenelektrode zeigt namentlich durch die Anordnung der Thon- oder Papierschicht einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Sobald nämlich dieses Material nachträglich entfernt wird, besitzt zwar das Diaphragma die äufseren Formen der Kathode, aber es bildet sich ein gewisser Zwischenraum, der mit Fl. (Elektrolyt) durch kapillare Attraktion gefüllt ist. Es wird hierdurch genügend freier Durchgang für W. aus dem kondensierten Dampf geschaffen, der zur Beseitigung der Alkalilauge (vgl. C. **94**. II. 500 u. 501) benutzt wird. Wo dieser Durchgang zum Wegwaschen nicht vorhanden ist, geht die Lauge infolge von Osmose in den Anodenraum, wo sie Chlorate bildet u. die Kohlenanode zerstört. Die sich hierbei bildende Kohlensäure mischt sich mit dem Chlor. Das im Kathodenraum befindliche Alkali wird auch verschlechtert, weil das Salz, das vom Anodenraum in den Kathodenraum tritt, sich mit Alkali mischt, wodurch das gewonnene Prod. weniger rein u. in geringerer Ausbeute gewonnen wird. (Patentbl. **21**. 1020. DRP. 111289. 20/10. 98.)

Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft, Wien, *Verfahren zum Reinigen von Metalloberflächen auf elektrochemischem Wege.* Das Verf. gründet sich auf die Elektrolyse einer Salzlsg., welche so beschaffen ist, dafs ein Ion, zumeist das Anion, das als Anode eingehängte zu reinigende Metall oberflächlich angreift, und dabei ein lösliches Metallsalz der S. des Elektrolytsalzes, in besonderen Fällen einer ähnlich sekundär gebildeten S. entsteht. Gleichzeitig ist das Kathion des Elektrolytsalzes so zu wählen, dafs dasselbe an der unangreifbaren Kathode sekundär ein lösliches Hydroxyd bilden mufs. Die beiden Ionenprodd. (Metallsalz u. lösliches Hydroxyd) müssen dann bei der im Bade erfolgenden Wechselzersetzung das von der Anode abgebeizte Metall als unlöslichen Niederschlag (Schlamm) fällen, welcher dann durch Klär- und Filtrieranlagen beliebiger bekannter Einrichtung als Nebenprod. leicht gewonnen werden kann. Gleichzeitig wird aber, und darin besteht das Wesen der Erfindung, der ursprüngliche Elektrolyt zurückgebildet, oder in besonderen Fällen (be

Digitized by Google

Nitraten, Chloriden etc.) ein dem ursprünglichen Elektrolyten insofern gleichwertiges Salz, als bei dessen neuerlicher Zers. der kontinuierliche Vorgang des Angriffes der Anode durch das Anion unter Bildung eines löslichen und durch das Kathionprod. wieder fällbaren Salzes keine Störung erleidet. Dieses Verf. gilt für Eisen, Kupfer u. ähnliche Metalle. Bei Metallen, welche besser durch das Kathionprod. gereinigt werden, erfolgt der Vorgang umgekehrt bei unangreifbarer Anode, wie bei Zink, Aluminium und ähnlichen Metallen. (Patentbl. **21**. 1092. DRP. 112341. 13/6. 99.)

Metalloide. **Adolph Frank**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoff aus Acetylen oder Carbiden.* Man erhält Kohlenstoff durch Einw. von Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Verbb. enthaltenden Gasen auf Acetylen dadurch, dafs man das Gemisch dieser Gase durch erhitzte Röhren leitet oder unter Druck der Einw. des elektrischen Funkens unterwirft:

$$C_2H_2 + CO = H_2O + 3C$$
$$2C_2H_2 + CO_2 = 2H_2O + 5C.$$

An Stelle des Acetylens kann man auch Carbide der alkal. Erden oder anderer Metalle bei erhöhter Temperatur (200—250°) der Einw. von Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Verbb. enthaltenden Gasen aussetzen:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3C.$$

Das sich ausscheidende Kohlepulver ist frei von allen teerigen Bestandteilen und in so feiner Verteilung, dafs es mit Vorteil zur Fabrikation feinster Druckerschwärze und als Ersatz für chinesische Tusche verwendet werden kann. Die Abscheidung des Kohlenstoffs aus Carbiden, bezw. Acetylen kann bei der Kohlung von Metallen und beim sogen. Oxydieren des Silbers Verwendung finden. (Patentbl. **21**. 1069. DRP. 112416. 18/3. 99.)

Metalle. **Aluminium- und Magnesiumfabrik**, Hemelingen b. Bremen, *Verfahren zum Legieren von Metallen und Metalllegierungen mit Magnesium.* Die Herstellung der Legierungen erfolgt durch Zusatz des Magnesiums in Form einer Aluminiummagnesiumlegierung, deren Herstellung in dem Verf. nach Patent 103162 (vgl. C. **99**. II. 502) angegeben ist. (Patentbl. **21**. 1113. DRP. 112989. 24/8. 99.)

Glas- und Thonwaren. **Ludwig Vanino**, München, *Verfahren zum Färben von Gips.* Dieses Verf. zum Färben von Gips unterscheidet sich von den bisher üblichen Verf. dadurch, dafs die Färbung durch Metalle im Entstehungszustande erzeugt wird. Zu diesem Zweck wird die gebrannte Gipsmasse mit Lsgg. reduzierbarer Metallsalze, z. B. Gold-, Silber-, Kupfer-, Wismut- oder Bleisalze u. mit Reduktionsmitteln, z. B. schwefliger Säure oder Formaldehyd mit etwas Alkali behandelt. (Patentbl. **21**. 1138. DRP. 113456. 19/2. 99.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **J. Bueb**, Dessau, *Verfahren zur Gewinnung von Cyanprodukten aus Gasen der trockenen Destillation.* Um das Cyan aus den Gasen der trockenen Dest. zu gewinnen, leitet man das ungereinigte Gas durch ein Gefäfs, das mit einer stark konz. Eisensalzlsg. beschickt ist. Es bildet sich eine Doppelverb. von Ammoniumferrocyan in unlöslicher Form, weil der Gehalt an Eisen den des im Gase enthaltenen Ammoniaks übertrifft. Nimmt man nämlich eine verd. Eisenlsg., so bildet sich eine lösliche Verb. des Cyans mit Ammoniak und Eisen, deren Weiterverarbeitung infolge der Verdünnung sehr umständlich ist. Das vom Cyan befreite Gas wird in gewöhnlicher Weise einer weiteren Reinigung unterworfen. (Patentbl. **21**. 1033. DRP. 112459. 16/2. 98.)

Leder, Papier. **Max Müller**, Altdamm b. Stettin, und **Emil Meyer**, Berlin, *Verfahren der Entharzung von Holz zwecks Verarbeitung auf Papierstoff.* Holz wird nach Art des Patentes 100558 (vgl. C. **99**. I. 653) mit A. und Bzn. extrahiert und dann zu Zellstoff weiter verarbeitet. (Patentbl. **21**. 1013. DRP. 112449. 30/3. 98.)

Nahrungsmittel. **Gebrüder Linde**, Dortmund, *Verfahren zur Röstung eines*

Digitized by Google

aus Kaffeebohnen und Malz bestehenden Gemenges. An Stelle von Darrmalz wird bei dem durch das Hauptpatent 108052 geschützten Verf. Grünmalz benutzt und letzteres vor dem Rösten auf den im Hauptpatent angegebenen Feuchtigkeitsgrad durch Einweichen in W. gebracht. (Patentbl. **21**. 1115. DRP. 112433. 26/9. 97.; Zus.-Pat. zu 108052. 28/1. 97.; vgl. C. **1900**. I. 1008.)

W. Fr. E. Casse, Kopenhagen, *Verfahren zum Aufbewahren von Milch.* Nach Patent 77258 werden der zu konservierenden Milch Stücke von gefrorener Milch zugesetzt. Durch diesen Zusatz wird nicht nur eine starke Abkühlung, sondern auch eine fortwährende langsame Durchmischung der Milch infolge des langsamen Auftauens des Milcheises hervorgerufen, so daſs durch die damit verbundene Bewegung der Fl. eine Ausscheidung des Rahms verhindert wird. Dieses Resultat konnte jedoch nach den bisherigen Erfahrungen durch Gefrierenlassen der Milch von aufsen nicht erreicht werden. Diese Aufgabe auf etwas verändertem Wege zu lösen, bildet den dem Zusatzpatent zu Grunde liegenden Erfindungsgedanken. Das Verf. wird in der Weise ausgeführt, daſs die Behälter von aufsen her abgekühlt werden, bis sich eine dünne Eisschicht an der Gefäſswand abgeschieden hat. Das Eis wird dann in geeigneter Weise losgelöst und zerkleinert, so daſs es in der Milch schwimmt. Auf diese Art wird derselbe Zustand herbeigeführt, welcher auf anderem Wege nach dem Verf. des Patentes 77258 erreicht wird. (Patentbl. **21**. 1115. DRP. 112501. 14/12. 99.; Zus.-Pat. zu 77258. 5/12. 93.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 92.)

E. Frichot, Dreux, Frankreich, *Verfahren zum Sterilisieren und Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten oder deren Mehl.* Getreide oder Hülsenfrüchte werden mit k. oder w. Ozonw. behandelt u. dann in einer Trockenkammer oder an der Luft getrocknet. Zwecks Sterilisierung von Mehl wird letzteres in feiner, staubförmiger Zerteilung oder in dünnen Schichten in eine geschlossene oder evakuierte Kammer gebracht, in welcher es der Einw. von ozonisierter Luft ausgesetzt wird. (Patentbl. **21**. 1053. DRP. 112587. 11/12. 98.)

Rheinische Nährmittelwerke Aktiengesellschaft, Köln a. Rh. und Berlin, *Verfahren zur Herstellung künstlicher steriler Milch.* Bekanntlich ist die feinflockige Gerinnung, welche die Muttermilch im Magen der Säuglinge zeigt, im Gegensatz zu der Klumpenbildung der Kuhmilch, in erster Linie durch das Verhältnis zwischen Albumin u. Caseïn bedingt. Alle bis jetzt hergestellten künstlichen Milchpräparate zeigen jedoch beim Zusatz von verd. Pepsinsalzlsg. diese klumpige, die Verdauung erschwerende Gerinnung. Die Aufgabe des neuen Verf. ist nun, eine Milch herzustellen, die, wie die Muttermilch, bei der Einw. von Pepsinsalzsäure ein gleichmäſsig feinflockiges Gerinnsel abscheidet. Aufserdem hatten sämtliche von der Kuhmilch ausgehende Prodd. den weiteren Nachteil, daſs sie, um sie in haltbare Präparate zu verwandeln, durch Erhitzung sterilisiert werden muſsten. Dadurch werden bekanntlich die Eiweiſsstoffe in ihrer chemischen und physiologischen Beschaffenheit verändert u. schwerer verdaulich gemacht. Auch dieser Übelstand wird mit dem neuen Verf. beseitigt. Durch dasselbe wird es nämlich ermöglicht, eine Kunstmilch von jeder gewünschten Zus. herzustellen, welche ohne Sterilisation durch Erhitzen doch vollkommen steril ist. Dies wird in der Weise erreicht, daſs die Kunstmilch durch Mischung ihrer einzelnen Bestandteile aufgebaut wird, und daſs die einzelnen Bestandteile vor dem Mischen sterilisiert werden. Zunächst wird ein Gemisch von Kuhcaseïn und Albumin, vorzugsweise Eialbumin, in dem erforderlichen Verhältnis (zusammen 1% nach HOFFMANN) hergestellt; beide Präparate werden einzeln durch bekannte chemische Mittel, beispielsweise starken A. oder Formaldehyd, sterilisiert. Sodann wird das entsprechende Quantum (4%) Fett, z. B. Butterfett, welches durch Erhitzen sterilisiert ist, in einer alkal. Fl., z. B. von Ätznatron oder -kali, die das Eiweiſs auflöst, emulgiert und den Eiweiſsstoffen zugesetzt. Aufserdem werden noch etwa 0,2% Mineralsubstanzen u. das notwendige Gewichtsverhältnis von Milchzucker (7%), in W. gel., zugefügt. Vor dem Zusatz sind auch diese Bestandteile auf bekannte Weise sterilisiert worden. Die Zus. des Präparates kann je nach dem Alter des Säuglings geändert werden, aufserdem kann ihnen durch Zusatz geeigneter Mittel, wie Cumarin, Butteräther etc., noch der charakteristische Geschmack der Milch gegeben werden. (Patentbl. **21**. 1126. DRP. 112687. 22/4. 98.)

Digitized by Google

Adalbert Scheschong, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kaffeekonserven.* Der frisch gebrannte und gemahlene Kaffee wird unter thunlichstem Luftabschluſs mit stark gebranntem, geschmolzenem, karamelisiertem Zucker unter beständiger Erwärmung gemischt u. zur Erhöhung des Aromas mit einem Zusatz von gebranntem Roggenbrot versetzt. (Patentbl. **21**. 1175. DRP. 112891. 25/10. 98.)

Carl Reinhardt, Kaiserslautern, *Verfahren zum Konservieren von Eiern mittels Schwefelsäure und salicylsauren Eisens.* Die bei dem Verf. des Hauptpatentes zur Behandlung der Eier verwendete Schwefelsäure erhält einen Zusatz von salicylsaurem Eisen, wodurch Verunreinigungen, die etwa in die Poren der Eischale eingedrungen sind, unschädlich gemacht werden. (Patentbl. **21**. 1115. DRP. 112892. 5/3. 99.; Zus.-Pat. zu 104909. 1/2. 98.; vgl. C. **99**. II. 1007.)

Adolf Jolles, Wien, *Verfahren zur Darstellung einer eisenhaltigen Nukleïnverbindung aus Blut.* Eine auf bekannte Art gewonnene Blutfarbstofflsg. wird mit dem gleichen Volum 10%ig. Salzsäure oder einer in entsprechender Weise konz. organischen S. versetzt. Der entstehende Nd., welcher alles Eisen in Form einer eiweiſsartigen Verb. enthält, wird abfiltriert, mit absolutem A. gewaschen u. bei Luftleere getrocknet. Die erhaltene Nukleïnverb. ist in W. und in verd. A. l. Das Präparat hat sehr schwach bitteren Geschmack u. reagiert schwach sauer. Es soll allein oder mit anderen Arzneimitteln zusammen verwendet werden. (Patentbl. **21**. 1110. DRP. 112933. 31/1. 99.)

Gärungsgewerbe. **Hans Buchner**, München, und **Max Gruber**, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Hefeneiweiſs mittels Äthers behufs Verwendung als Nährmittel.* Gereinigte Hefe wird in einem Glasballon der Einw. von Ätherdämpfen ausgesetzt, wodurch der eiweiſsreiche Inhalt der Hefezellen ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltrieren von den Zellresten wird aus dem Filtrat nach Verdünnen mit W. das Eiweiſs durch Erhitzen koaguliert und das Koagulum getrocknet, welches dann als Zusatz zu Speisen u. dergl. Verwendung finden kann. (Patentbl. **21**. 1127. DRP. 113181. 24/6. 99.)

Hans Schanderl, Friedrichsfelde b. Berlin, *Verfahren zum Pasteurisieren von Bier unter Wiedereinführen der entweichenden gasförmigen Produkte nach deren Sterilisierung.* Die während des Erwärmens sich abscheidenden gasförmigen Bestandteile des Bieres werden aus dem Pasteurisiergefäſs abgeleitet, auſserhalb des letzteren sterilisiert und sodann in ein anderes Pasteurisiergefäſs, welches bereits abgekühltes pasteurisiertes und auf dieselbe Weise entgastes Bier enthält, zwecks Imprägnierung dieses letzteren Bieres geleitet. (Patentbl. **21**. 1139. DRP. 112450. 22/4. 99.)

Neue Patente.*)

Kl. 12 d. Nr. 113946 vom 26/7. 98. [21/9. 1900].

Paul Pfleiderer, London, *Verfahren und Vorrichtung zum ununterbrochenen selbstthätigen Ausscheiden eines in einer Flüssigkeit suspendierten oder gebundenen Körpers.* Um aus einer Fl., welche fremde Körper suspendiert oder gelöst oder chemisch gebunden enthält, diese Körper auszuscheiden, wird die betreffende Fl. in kontinuierlichem Strome, mit oder ohne Hilfe eines Rührwerks, mit einer anderen Fl. vermischt, welche eine von der ersteren verschiedene D. hat, sich nicht mit ihr

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

zu einer homogenen Fl. vereinigt und die auszuscheidenden Körper leichter löst oder chemisch bindet, worauf nach erfolgtem Austausch die beiden Fll. ebenfalls kontinuierlich getrennt werden. Beispielsweise geschieht auf diese Weise die Gewinnung von in W. gel. chemischen Präparaten, Teerfarbprodd. und Alkaloiden oder von in W. teils gel., teils sehr fein suspendierten äth. oder anderen Ölen durch Ausschütteln der dieselben enthaltenden Fll. mit Ä. oder anderen geeigneten Mitteln, welche diese Prodd. leichter l. als W. und sich mit ihm nicht mischen; ferner die Reinigung von Ölen durch Behandeln mit SS., Alkalien, Kaliumbichromat oder anderen in W. gel. Chemikalien in kontinuierlichem und automatischem Betriebe.

Kl. 12 k. Nr. 113675 vom 11/3. 99. [21/9. 1900].

Thomas Wilton, Beckton (Grfsch. Essex, Engl.), *Verfahren zum Reinigen von Alkalicyaniden.* Zur Reinigung von rohem Cyanid wird dasselbe mit flüssigem Ammoniak unter gewissem Druck behandelt, welches je nach der Natur der Verunreinigungen entweder diese oder das Cyanid herauslöst; aus der Lsg. wird das Ammoniak durch Verdunsten unter Zurücklassung des Cyanids oder der Verunreinigungen (je nachdem) wieder gewonnen. So wird bei der Behandlung eines mit Alkalicarbonat und Metalloxyden verunreinigten (niedrigprozentigen) Cyanids, da letzterer der in fl. Ammoniak leichter l. Körper ist, das Cyanid gelöst, während die Verunreinigungen zurückbleiben. Handelt es sich aber um Reinigung eines mit NaCy verunreinigten Cyankaliums, so wird ersteres gel. und letzteres auf diese Weise vom Cyannatrium befreit. Die Patentschrift zeigt einen zur kontinuierlichen Reinigung von Cyaniden eingerichteten Apparat.

Kl. 12 i. Nr. 113603 vom 21/10. 98. [21/9. 1900].

H. Müller, Aachen, *Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode.* Das im Elektrolysierapp. gebildete Alkalimetallamalgam fließt aus demselben in ein senkrechtes Rohr von unten ein, in welches gleichzeitig und an derselben Stelle Alkalilauge eintritt; beide Fll. vermischen sich eine kurze Zeit, um wieder voneinander getrennt in verschiedener Höhe des senkrechten Rohres aus letzterem in den eigentlichen Zersetzungsapp. für das Amalgam einzutreten, in welchem sich Quecksilbermetall regeneriert u. Alkalilauge gebildet wird. Das erstere fließt vom unteren Teil des Zersetzungsapp. in den Elektrolysierapp. zurück, während die Alkalilauge an der entgegengesetzten Seite des Zersetzungsapp. aus- und in ein zweites senkrechtes Rohr von unten eintritt, in welches gleichzeitig von unten her ein Strom schwach gepreßter Luft eintritt und nach Art der Mammutpumpe die Lauge in dem Rohre in die Höhe führt, von wo sie in das zuerst genannte senkrechte Rohr eintritt, in welchem sie wieder mit dem aus dem Elektrolysierapp. eintretenden Amalgam zusammentrifft, um ihren Kreislauf von neuem zu beginnen.

Kl. 12 o. Nr. 113291 vom 11/3. 99. [21/9. 1900].

Thomas Welton, Beckton (Grfsch. Essex, Engl.), *Verfahren zum Reinigen von Anthracen.* Wie das flüssige Ammoniak die Fähigkeit besitzt, aus Rohcyaniden die Cyanide oder die Verunreinigungen (je nachdem) herauszulösen (vergl. vorstehend DRP. 113675), so besitzt es auch die Eigenschaft, die im Rohanthracen gewöhnlich enthaltenen Verunreinigungen zu lösen, während das Anthracen selbst darin unl. oder so gut wie unl. ist. Hierauf gründet sich das neue Reinigungsverf. von Rohanthracen mittels flüssigen Ammoniaks und unter hohem Druck, wobei der gleiche App. zur Ausführung des Verf. in kontinuierlichem Betrieb wie der nach Patentschrift 113675 dient. Die auf diese Weise bewirkte Reinigung soll bei geringerem Kostenaufwande größer sein, als sie bei dem bisherigen Verf. durch Krystallisieren aus flüssigen Basen oder Waschen des Rohanthracens mit unter Druck stehender schwefliger S. erreicht werden konnte, wobei noch ein Anthracenverlust entstand, indem mit den Verunreinigungen auch Anthracen selbst gel. und mit diesem abgeführt wurde.

Digitized by Google

Kl. 12 q. Nr. 113 676 vom 10/5. 99. [15/9. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 1,8- u. 1,5-Dinitroanthrachinons.* Durch Erhitzen von 1,8-, bezw. 1,5-Dinitroanthrachinon oder deren Gemenge mit Monohydrat (Schwefelsäure) und Nitrosylsulfat bis gegen 180° werden Körper erhalten, welche für die Darst. von Farbstoffen wertvoll sind. Das Nitrosylsulfat scheint hierbei die direkte B. von Farbstoffen zu verhindern, indem es die Einw. der Schwefelsäure auf das gebildete Zwischenprodukt, nämlich die neuen Verbb. paralysiert. Aus 1,8-Dinitroanthrachinon wird nach Ausgiefsen des Reaktionsprod. auf Eis der neue Körper in Form eines braungelben Pulvers (F. 240° unter Zers.) erhalten, das in A. u. Ä. wl., in W. unl. ist, in Schwefelsäure, Aceton sich gelbrot löst. Von heifser Natronlauge oder Sodalsg. wird es mit violetter Farbe gelöst. Mit Reduktionsmitteln behandelt, liefert es eine in Alkalien und SS. l. Verb. Aus 1,5-Dinitroanthrachinon erhält man in gleicher Weise ein braungelbes Pulver, F. ca. 300°, ebenfalls wl. in A. u. Ä., unl. in W. Schwefelsäure, Aceton und Nitrobenzol lösen es mit gelbroter Farbe. Heifse Natronlauge und Sodalsg. nimmt die Verb. mit violettroter Farbe auf. Von den nach Franz. Pat. 278 979 durch Diazotieren in rauchender Schwefelsäure erhaltenen Produkten unterscheiden sich die neuen Verbb. sowohl in Eigenschaften als auch in der Zus.; jene sind stickstofffreie Oxyanthrachinonsulfosäuren, letztere stickstoffhaltige, schwefelfreie Verbb.; eine der Patentschrift angefügte Tabelle giebt die Unterschiede in den Eigenschaften beider Arten von Verbb. an. Auch mit dem Verf. der Patentschrift 90 041 (vgl. C. **97**. I. 784) hat das vorliegende nichts gemein, da hier nicht, wie dort durch Erhitzen von 1,5-Dinitroanthrachinon in schwefelsaurer Lsg. mit Natriumnitrit und Bors., Nitrochinizarin u. auch nicht etwa, wie sich aus dem Verhalten desselben gegen Nitrosylsulfat ergiebt, intermediär entsteht. Die Analyse spricht annähernd für die Formel $C_{14}H_6N_2O_6$; vermutlich ist ein Hydroxyl in der Verb. enthalten.

Kl. 12 q. Nr. 113 724 vom 5/10. 99. [19/9. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Chinonimiden der Anthracenreihe.* Bei der Darst. von Diamidoverbb. der Anthrarufin-, bezw. Chrysazindisulfosäure gemäfs Patentschrift 108 362 (vergl. C. **1900**. I. 1181) bilden sich Zwischenprodd., welche entweder diese Diamidoverbb. ergeben oder aber in Chinonimidverbb. übergehen, u. zwar, wenn man die Schwefelsesquioxydschmelze mit wasserhaltiger (75—95%) Schwefelsäure vermischt. So erhält man das *Chinonimid der Diamidoanthrarufindisulfosäure* als blaue, glänzende Nadeln, das *Chinonimid der Diamidochrysazindisulfosäure* als dunkles Pulver. Durch Reduktionsmittel gehen beide in die entsprechenden Diamidoverbb. über; durch Einw. von W. dagegen wird Ammoniak abgespalten unter B. der Anthradichinone, welche durch Reduktion in die entsprechenden 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren übergehen. Statt durch Behandlung der Schwefelsesquioxydschmelze mit wasserhaltiger Schwefelsäure kann man die Chinonimide auch dadurch erzeugen, daſs man die Schmelze längere Zeit sich selbst überläſst.

Kl. 12 q. Nr. 113 942 vom 1/1. 99. [19/9. 1900].
(Zus. zu DRP. 110 386 vom 22/5. 98. [vergl. S. 461].

Ernst Erdmann und **Hugo Erdmann**, Halle a/S., *Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäuremethylester.* An Stelle der Anthranilsäure läſst sich auch die *Acetanthranilsäure* zur Darst. des Methylesters benutzen; diese Benutzung gewährt insofern einen Vorteil, als die Acetanthranilsäure ein Zwischenprodukt bei der Darst. der Anthranilsäure aus o-Acettoluidin ist, somit die Isolierung der ersteren aus diesem Zwischenprod. erspart wird. Das Verf. kann in zweierlei Weise ausgeführt werden:

Digitized by Google

1. Acetanthranilsäure wird mit Methylalkohol unter Zusatz von Mineralsäuren erhitzt. Hierbei bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe ein Salz des Anthranilsäuremethylesters, aus welchem der freie Ester durch Alkali abgeschieden wird.

2. Acetanthranilsäure wird in Form eines geeigneten Metallsalzes, z. B. des Silbersalzes, mit Halogenmethyl behandelt, der entstandene Acetanthranilsäuremethylester sodann durch Erhitzen mit SS. verseift und aus dem gebildeten Salz des Anthranilsäuremethylesters der freie Ester durch Alkalien abgeschieden.

Kl. 12 q. Nr. 113941 vom 18/6. 99. [24/9. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Amidophenylglycinsulfosäuren und deren Homologen.* Glycine von Sulfosäuren der m-Diamine der Benzolreihe werden glatt erhalten durch Einw. von Monochloressigsäure auf m-Diaminsulfosäuren; so entsteht z. B. beim Behandeln von 1 Mol. m-Phenylendiaminsulfosäure mit 1 Mol. Monochloressigsäure in wss. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat die Amidophenylglycinsulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)^1\cdot(NH_2)^2\cdot(NH\cdot CH_2COOH)^4$, bei Verwendung der m-Toluylendiaminsulfosäure die *Amidotolylglycinsulfosäure*, $C_6H_2(SO_3H)^1(NH_2)^2(NH\cdot CH_2COOH)^4(CH_3)^5$. Die erstere S. wird aus dem Reaktionsprod. durch Salzsäure und Kochsalz in kleinen Nädelchen, aus h. W., in dem sie ll., beim Erkalten in kleinen weißen Blättchen erhalten; in k. W. wl., unl. in A. Die neutralen Salze derselben sind in W. sll. Zum Unterschied von der m-Phenylendiaminsulfosäure, die mit Nitrodiazobenzolchlorid einen in W. nahezu unl. Farbstoff liefert, ergiebt die Glycinsulfosäure einen mit roter Farbe l. Farbstoff. Die Eigenschaften der homologen S. sind im wesentlichen dieselben.

Kl. 12 q. Nr. 113944 vom 24/3. 99. [25/9. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure.* Bei Einwirkung von Sulfitlösungen auf α_1-α_4-Dinitronaphtalin, gem. DRP. 79577 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 490), werden die beiden Nitrogruppen reduziert, und zugleich treten drei Sulfogruppen in den Naphtalinkern ein, unter Bildung einer *α_1-α_4-Naphtylendiamintrisulfosäure*, deren Konstitution bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden ist. In ganz anderem Sinne verläuft die Rk., wenn man α_1-α_4-Dinitronaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure, die nach Patentschrift 61174 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 454) aus der β_1-β_4-Naphtalindisulfosäure durch Nitrieren in schwefelsaurer Lsg. dargestellt werden kann, der Behandlung mit Sulfiten unterwirft. Man gelangt dabei glatt zu der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure, die wahrscheinlich im Sinne der in der Patentschrift 67062 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 460 u. C. **93**. I. 1056) beschriebenen Rk. aus intermediär gebildeten Naphtylendiaminderivaten entsteht. Die Überführung der α_1-α_4-Dinitronaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure in die *Amidonaphtoldisulfosäure H* kann entweder durch längeres Erhitzen mit konz. Lsg. von sauren oder neutralen schwefligsauren Salzen in offenen Gefäßen bewirkt werden, oder durch Erhitzen der genannten Dinitrosäure mit Sulfitlsgg. unter Druck bei Temperaturen von 100—150°.

Schluß der Redaktion: den 24. September 1900.

Digitized by Google

Klasse:

stoffen. **Leopold Cassella & Co.**, Frankfurt a. M. 5/4. 1900.

12a. B. 26343. **Gase, Mischregler für zwei —.** Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft Berlin. 7/2. 1900.

12g. Y. 159. **Gase, Vorrichtung zur Behandlung von — oder Gasgemischen mittels Elektrizität.** Reginald John Yarnold, Streatham Hill, Surrey. 15/7. 99.

12l. D. 10587. **Alkali-Amid, Verfahren zur Darstellung von —.** Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M. 10/4. 1900.

12o. E. 6440. **Balsame, Verfahren zur Reinigung der Destillationsprodukte von — die Benzoësäure- und Zimmtsäureester enthalten.** Gebr. Evers, Düsseldorf. 25/5. 99.

12o. F. 11762. **Chlorameisensäureester, Verfahren zur Darstellung von — von Alkoholen, Phenolen und Phenolderivaten mit freien Hydroxylgruppen.** Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 1/4. 99.

12o. F. 11802. **Kohlensäureester, Verfahren zur Darstellung aliphatischer —.** Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 14/4. 99.

12o. F. 13091. **p-Diamidostilben, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. zur Anm. F. 12371.** Dr. Martin Freund u. Dr. Rob. Niederhofheim. Frankfurt a. M. 7/7. 1900.

12o. H. 23814. **Isoiron, Verfahren zur Isolierung von — aus Kostuswurzelöl; Zus. z. Pat. 72840.** Haarmann & Reimer, Holzminden. 21/12. 99.

12o. S. 12770. **Aromatische Amine, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer — und Methylenverbindungen; Zusatz z. Pat. 109486.** Dr. Franz Sachs, Berlin. 12/4. 99.

12p. K. 19098. **Ichthyol, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des — mit Alkaloiden.** Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 26/1. 1900.

12p. M. 17742. **Tropinon, Verfahren zur Darstellung des — aus Tropin oder Pseudotropin; Zus. z. Pat. 89597.** Firma E. Merck, Darmstadt. 27/11. 99.

12p. M. 17743. **Tropinon, Verfahren zur Darstellung des — aus Tropin oder Pseudotropin; Zusatz zum Pat. 89597.** Firma E. Merck, Darmstadt. 27/11. 99.

Klasse:

12p. M. 17744. **Tropinon, Verfahren zur Darstellung des — aus Tropin oder Pseudotropin; Zus. z. Pat. 89597.** Firma E. Merck, Darmstadt. 27/11. 99.

12q. B. 25860. **Oxynaphtalinderivate, Verfahren zur Umwandlung von — in die entsprechenden Amine.** Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/11. 99.

12q. C. 8970. **$\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtol, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Äthern aus $\alpha_1\alpha_2$-Nitrochlornaphtalin.** Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 8/2. 1900.

22a. F. 12950. **Azofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung substantiver — aus Pyrazolonderivaten.** Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/5. 1900.

22a. K. 14668. **Polyazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von — unter Verwendung von $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure; Zus. z. Patent 93595.** Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 15/12. 96.

22g. H. 23910. **Ölfarben, Verfahren zur Herstellung haltbarer —.** Paul Herrmann, Berlin. 19/4. 1900.

30i. E. 8723. **Desinfektion, Verfahren zur — mit Formaldehyd; Zus. z. Pat. 107244.** Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 29/12. 99.

53c. P. 11351. **Konservierung, Verfahren und Vorrichtung zur — animalischer und vegetabilischer Substanzen im Vakuum mittels Elektrizität.** Carl Paulitschky und Frau Rosa Paulitschky, Wien. 26/2. 1900.

55f. P. 11547. **Pergament, Verfahren vegetabilisches — zum Beschreiben und Bezeichnen geeignet zu machen; Zus. z. Pat. 110268.** Balzer Piepgras, Düsseldorf. 3/5. 1900.

85a. D. 10523. **Gase, Apparat zum Imprägnieren von Flüssigkeiten mit —.** Victor Ernest Jules Durafort, Paris. 12/3. 1900.

85e. L. 13725. **Gase, Vorrichtung zum Ableiten der in Fäkalienklärbehältern sich entwickelnden —.** Lehmann & Neumeyer, Zürich. 10/11. 99.

89k. W. 16470. **Stärke und Eiweiss, Verfahren zur Gewinnung von — aus Mais mit Hilfe von alkalischem Alkohol.** Heinrich Wulkan, Wien und Hermann Straetz, Máros-Vasarhely. 6/7. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: **Chemie: No. 412, 413, 414.**

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.-
Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

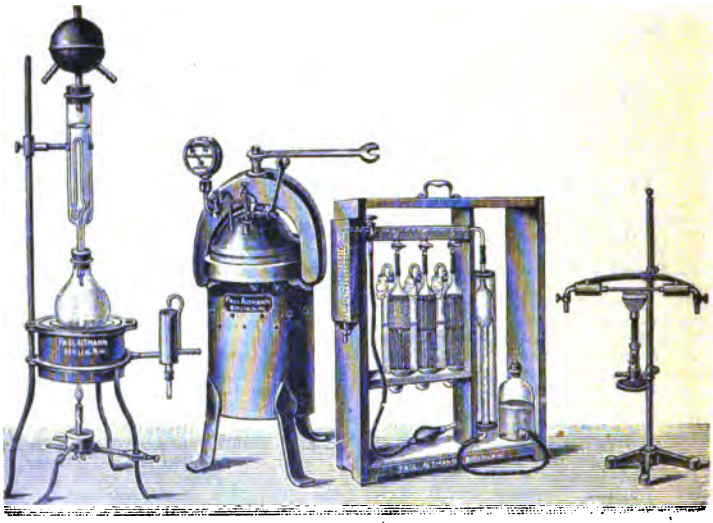
Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.
D. Müller & Co., Hamburg.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 16. S. 833—884.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Österreben in Heidelberg. — Dr. Haenicke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Heser in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Emil Bose, Unterss. über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase 833. — M. A. Hollard, Elektrochemische Bezeichnungen 834. — E. Bouty, Dielektrische Kohäsion der Gase und Dämpfe 834. — J. E. Trevor, Eine Behandlung des Entropietheorems 834; Entropie und Wärmekapazität 834. — Alexander de Hemptinne, Beeinflußt der Magnetismus chemische Reaktionen? 834. — P. Duhem, Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik 834.

Anorganische Chemie. Charles Hugot, Unterss. über die Einwirkung des Natriumammoniums etc. auf einige Metalloide 835. — R. Dupouy, Über Arsentrijodid 836. — Allerton S. Cushman, Über einige isomere Halogenverbb. des Thalliums etc. 837. — Georg Kassner, Unterss. über die o-Plumbate der Erdalkalien 837. — E. Mulder, Über das Peroxysulfat etc. des Silbers 838.

Organische Chemie. C. A. Lobry de Bruyn und H. C. Bijl, Über das Isodialdan von Würtz 838. — H. Carette, Über das Methylnonylaceton 839. — G. Wyrouboff, Über einige Oxalate 839; Krystallform einiger Alkalioxalate 843. — Emil Fischer, Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten 843. — Emil Fischer u. A. Mouneyrat, Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten 844. — W. Alberda van Ekenstein u. C. A. Lobry de Bruyn, Neue Derivate aus der Zuckergruppe 845. — J. H. Adriani, Natur der inaktiven Sorbose 846. — J. Šebor, Kohlehydrate des Carragheenmooses 846. — J. W. van Geuns, Die Explosivität eines Gemenges von Kaliumcyanid und -nitrit 847. — A. F. Holleman, Gleichzeitige Bildung von isomeren Substitutionsprodukten des Benzols 847. — E. Bandrowski, Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Brombenzol 848. — Walther Löb, Über elektrolytische Reaktionen 848. — Karl Elbs, Verfahren der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung 849. — Carl Bülow, Über die Basizitätsdifferenz der beiden Aminogruppen substituierter Diamine 850. — Alfred Tingle, Eine neue Synthese sekundärer Amine 850. — O. Hauser und L. Vanino, Über Doppelsalze des Wismutchlorids etc. 851. — F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, Über einige Aniline und Anilide 851. — E. Bandrowski, Einwirkung von Bromnitrobenzolen auf p-Phenylendiamin 852. — Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson, Verhalten von Acylsulfaminsäureestern zu Alkyljodiden und Aminen: Benzoylimidothiokohlensäureester, acyk-

Digitized by Google

lische Benzoylpseudoharnstoffe und Benzoylharnstoffe 852. — Emil Fischer u. W. v. Loeben, Über das 9-Phenylpurin 855. — E. Frankland Armstrong, Über 9-Äthylharnsäure 856. — A. Mouneyrat, Verwandlung der α-Aminosäuren in Phenylhydantoine 857. — Angelo Angeli, Über die Tetrazone 857. — Heinrich Biltz, Oxydation mit Luftsauerstoff 857. — G. S. Fraps, Die Reinigung des Phloroglucins 858. — C. Liebermann u. C. N. Riiber, Über die Siede- und Sublimationspunkte einiger Allosäuren 858. — H. Simonis und G. Wenzel, Über die gebromten Cumarine etc. 858. — Hans Czerny, Über Fenchon 859. — Heinrich Walbaum, Vorkommen von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüten 860. — Heinrich Walbaum und Karl Stephan, Über das deutsche Rosenöl 860. — Peter Klason, Über das ätherische Öl des Holzes der Tanne 860. — A. Tschirch u. G. Weigel, Über den Harzbalsam von Larix decidua 861; Unterss. über die Sekrete 862. — G. Kraemer und A. Spilker, Über Inden- und Cumaronharz 863; Zersetzung viskoser Körper etc. 864. — A. Gallinek, Über Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure 865. — Fr. Michel, Über Malonesterderivate des 2,3-Dichlor-α-naphtochinons 866. — H. Hirsch, Über malonesterartige Derivate der halogenierten α-Naphtochinone 867. — Th. Lanser und F. Wiedermann, Über weitere malonesterartige Verbindungen mit halogenierten Indonen 868. — S. Schlossberg, Über das γ-Brom-α-indon etc. 869. — E. Vongerichten, Über Luteolinmethyläther als Spaltungsprodukt eines neuen Glucosids der Petersilie 870. — A. Tschirch und E. Hiepe, Zur Kenntnis der Senna 871. — A. Tschirch und R. Polacco, Über die Früchte von Rhamnus cathartica 873. — S. Hoogewerff und H. Ter Meulen, Zur Kenntnis des Indikans 874. — Herman Decker, Über einige Ammoniumverbb. 875; Notiz über das Leuchten des N-Äthyl-α-chinolons 876. — J. O. Schlotterbeck, Adlumia cirrhosa, eine neue Protopin liefernde Pflanze 876. — A. Rauwerda, Zur näheren Kenntnis des Cytisins etc. 876. — A. Pinner u. E. Kohlhammer, Über Pilocarpin 876.

Pharmazeutische Chemie. J. S. Meulenhoff, Das Unwirksamwerden von Mutterkorn 877. — J. Schindelmeiser, Das Verhalten des Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser 877. — A. Ruffin, Über Handelspepsine etc. 877. — Paul Jacob, Die Sulfoderivate des p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylesters 878. — Neue Arzneimittel, Chloralorthoform und Chloralorthoform neu 878.

Analytische Chemie. G. S. Fraps, Das häufige Vorkommen von Indikatoren in der Natur 878. — N. N. Kostjamin, Bestimmung der Salpetersäure im Wasser 878. — Launcelot W. Andrews, Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des Silbers 879. — Th. Geuther, Über eine Modifizierung der Welmans'schen Reaktion 879. — E. Riegler, Eine neue Methode zum Nachweis des Saccharins, der Salicylsäure oder auch einer Mischung dieser beiden Körper 880. — Georg Lebbin, Neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Glykogen 880. — E. H. Farrington, Die Bestimmung von Fett in gesüßter kondensierter Milch durch die Babcock-Methode 881. — Dioscoride Vitali, Über die Bestandteile der Digitalis etc. 881. — Hugo Bornträger, Einfache Analyse des Wollfettes 881; Beitrag zur chemischen Analyse der Guttapercha 881.

Neue Patente 882.

Namenregister.

Adriani, J. H. 846.
Andrews, L. W. 879.
Angeli, A. 857.
Armstrong, E. F. 856.
Bandrowski, E. 848. 852.
Bijl, H. C. 838.
Biltz, H. 857.
Bornträger, H. 881.
Bose, E. 833.
Bouty, E. 834.
Bruyn, B. R. de 847.
Bruyn, C. A. L. de 838. 845.
Bülow, C. 850.
Carette, H. 839.
Chattaway, F. D. 851.
Cushman, A. S. 837.
Czerny, H. 859.
Decker, H. 875. 876.
Duhem, P. 834.
Dupouy, R. 836.
Ekenstein, W. A. van 845.
Elbs, K. 849.
Farrington, E. H. 881.
Fischer, E. 843. 844. 855.
Fraps, G. S. 858. 878.
Gallinek, A. 865.
Geuns, J. W. van 847.
Geuther, T. 879.
Hauser, O. 851.
Hemptinne, A. de 834.
Hiepe, E. 871.
Hirsch, H. 867.
Hollard, M. A. 834.
Holleman, A. F. 847.
Hoogewerff, S. 874.
Hugot, C. 835.
Jacob, P. 878.
Johnson, T. B. 852. 855.
Kassner, G. 837.
Klason, P. 860.
Kohlhammer, E. 876.
Kostjamin, N. N. 878.
Kraemer, G. 863. 864.
Lanser, T. 868.
Lebbin, G. 880.
Lehmkuhl 847.
Liebermann, C. 858.
Loeben, W. v. 855.
Löb, W. 848.
Meulen, H. Ter 874.
Meulenhoff, J. S. 877.
Michel, F. 866.
Mouneyrat, A. 844. 857.
Mulder, E. 838.
Orton, K. J. P. 851.
Pinner, A. 876.
Polacco, R. 873.
Rauwerda, A. 876.
Riegler, E. 880.
Riiber, C. N. 858.
Ruffin, A. 877.
Schindelmeiser, J. 877.
Schlossberg, S. 869.
Schlotterbeck, J. O. 876.
Šebor, J. 846.
Simonis, H. 858.
Spilker, A. 863. 864.
Stephan, K. 860.
Tingle, A. 850.
Trevor, J. E. 834.
Tschirch, A. 861. 862. 871. 873.
Vanino, L. 851.
Vitali, D. 881.
Vongerichten, E. 870.
Walbaum, H. 860.
Weigel, G. 861. 862.
Wenzel, G. 858.
Wheeler, H. L. 852.
Wiedermann, F. 868.
Wyrouboff, G. 839. 843.

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
Sci 1285.52
JAN 14 1931

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 16. 17. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Emil Bose, *Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase.* An der Hand der sehr umfangreichen Litteratur über den Zustand von Gasen in Metallen, speziell von N und O in Pd, Pt und Au, bespricht der Vf. die Gründe, die für die Auffassung des Zustandes als fester Lgg. sprechen. Adsorptionserscheinungen sind jedenfalls auch von Bedeutung, doch ist die getrennte Unters. wegen experimenteller Schwierigkeiten unausführbar. Für Gaselemente sind Platten von möglichst geringer Dicke zu verwenden. Als geeignetstes Metall erscheint dem Vf. Platin.

Über das Verhalten der Metalle als Lösungsmittel giebt Vf. an, dafs auf Grund der bisher bekannten Thatsachen, die in der Abhandlung ausführlich zitiert sind, den Metallen eine hohe dissociierende Kraft zugeschrieben werden müsse. Gelöste Gase sind demgemäfs mehr oder weniger vollständig in Atome zerfallen. Über die Folgerungen aus der Annahme einer atomistischen Struktur der Elektrizität kann im Auszug nur so viel angegeben werden, dafs der Vf. den Versuch macht, verschiedene fernliegende Erscheinungen, wie die der Kathoden- und Anodenstrahlen, der Änderung der Leitfähigkeit eines Metalles durch Zusatz geringer Mengen eines anderen Metalles, der negativen Temperaturkoeffizienten der metallischen Leitfähigkeit im Lichte der HELMHOLTZ-NERNST'schen Anschauungen über die atomistische Natur der Elektrizität durch die Neigung der Metallatome sich mit positiven Elektrons zu verbinden, zu erklären. Ein Versuch, die Berechtigung dieser Annahme durch Beobachtung der Anoden-, resp. Kathodenstrahlen an Elektroden aus Selen und Tellur zu prüfen, ergab kein sicheres Resultat. Hieran schliefst der Vf. eine Veranschaulichung des Begriffs des Lösungsdruckes, durch welche vom atomistischen Standpunkte die Unabhängigkeit desselben für ein Gas von der Natur des Metalles erklärt wird.

Die Geschwindigkeit der Sättigung von Platinelektroden mit Gas erfolgt mit Wasserstoff wesentlich schneller als mit Sauerstoff. Die Potentialunterschiede gleicher Elektroden in demselben Gefäfs können bis auf Hunderttausendstel Volt gebracht werden. Die von SMALE (Z. physik. Ch. **14**. 577) beobachteten Unterschiede der Spannung der Gaskette in saurer, resp. basischer Lsg. hängen damit zusammen, dafs die Endwerte nicht erreicht waren. Zwar ergiebt sich auch aus theoretischen Erwägungen, und zwar speziell aus denen der Überführung, ein Unterschied, doch ist dieser zu klein, um die von SMALE beobachteten Unterschiede zu deuten. Über den Ort der Wasserbildung in der Gaskette ergiebt sich aus den gleichen Überlegungen, dafs dieselbe in neutralen Lgg. an beiden Elektroden im Verhältnis der Überführung des $H^{\cdot}$- u. OH'-Ions erfolgt, in alkal. Fl. an der Wasserstoff-, in sauren an der Sauerstoffelektrode.

Von besonderer Wichtigkeit ist der experimentelle Beweis der Umkehrbarkeit der Gaskette, d. h. der Übereinstimmung der Spannung der Kette u. dem niederen Zersetzungspunkt, u. dafs der bei 1,67 Volt beobachtete Zersetzungspunkt mit einem nicht umkehrbaren Vorgange zusammenhängt. Die vom Vf. beobachteten Spannungen der Gaskette mit sauren Elektrolyten sind höher als die von SMALE in alkal. Lsgg. gefundenen.

Digitized by Google

Wegen der Einzelheiten der Versuchsanordnung muſs auf das Original verwiesen werden. (Z. physik. Ch. **34**. 700—60. 18/9.) BÖTTGER.

M. A. Hollard, *Elektrochemische Bezeichnungen.* Der Vf. schlägt folgende Bezeichnungen für die allgemeine Anwendung vor: p osmotischer Druck, P Lösungstension, j Ionisationswärme, V Volum, das von einem Grammmolekül eingenommen wird, $\Delta = \frac{1}{V}$ Anzahl der in der Volumeinheit gelösten Grammmoleküle, λ_V Molekularleitfähigkeit, γ spezifische Leitfähigkeit, v_a und v_k Überführungsgeschwindigkeiten des Anions und Kations in Zentimetern in der Sekunde, e elektromotorische Kraft der Polarisation, e_a und e_k Polarisationsspannung von Anion und Kation, Δ Dissociationskonstante, δ Dissociationsgrad, n Überführungszahl, v Wertigkeit. (Z. f. Elektrochemie **7**. 139—40. 20/9.) BODLÄNDER.

E. Bouty, *Über die dielektrische Kohäsion der Gase und Dämpfe.* (S. 705.) Die Beziehung zwischen der Feldstärke eines Systems, bei welcher das System aufhört, Isolator zu sein, und dem Drucke, unter welchem das zwischen den Elektroden befindliche Medium steht, läfst sich für Wasser- und Methylalkoholdampf durch eine Interpolationsformel mit drei Konstanten darstellen wie bei Gasen. Für eine Reihe anderer Dämpfe, A., Ä., Methyl- und Äthylformiat, Methylacetat, Äthylpropionat, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Toluol, hat der Vf. die Werte zweier Konstanten angegeben, über die zu erwähnen ist, dafs die Werte der einen sich um einen mittleren Betrag bewegen, während sich die der anderen annähernd in die Reihenfolge der reziproken mittleren Weglängen ordnen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 503—5.) BÖTTGER.

J. E. Trevor, *Eine Behandlung des Entropietheorems.* Durch Gegenüberstellung von Vorgängen an einem Systeme, bei denen es sich um Änderungen der Distanz-, resp. der Wärmeenergie handelt, giebt der Vf. eine anschauliche Darst. der bekannten Beziehungen zwischen den fraglichen Veränderlichen, durch die der Zustand eines Systems bestimmt ist. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 514—28. 14/9. [April.] Cornell University.) BÖTTGER.

J. E. Trevor, *Entropie und Wärmekapazität.* Der Vf. erläutert mit Benutzung eines Diagramms den Satz, dafs die Summe der Entropie eines Systems und der Wärmekapazität gleich der auf demselben Wege ausgeführten Änderung des Wärmeinhaltes bei Erhöhung der Temperatur um ein Grad ist. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 529—32. 14/9. [Februar.] Cornell University.) BÖTTGER.

Alexander de Hemptinne, *Beeinflufst der Magnetismus chemische Reaktionen?* (Z. physik. Ch. **34**. 669—82. — C. **1900**. II. 805.) BÖTTGER.

P. Duhem, *Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. VII.* Den Gegenstand der Abhandlung bildet die Betrachtung eines Systems, dessen Eigenschaften von zwei mit Hysteresis behafteten Variabeln abhängen, und zwar von dem den chemischen Zustand bestimmenden Härtungsgrad und einer anderen Variabeln, durch welche eine physikalische Eigenschaft bestimmt wird. Durch den vom Vf. angegebenen Weg wird die sehr komplizierte Unters. eines derartigen Falles auf die Unters. von drei fiktiven Systemen zurückgeführt, von denen jedes von zwei Variabeln aufser der Temperatur abhängt. Bei einem System ist keine der Variabeln mit Hysteresis behaftet und in den beiden anderen nur je eine. Von den so berechneten Komponenten des Hysteresisabstandes wird schliefslich die algebraische Summe gebildet.

Der Vf. beschliefst die Abhandlung mit der Bemerkung, dafs diese einfachere Methode sich auch auf Systeme mit einer beliebigen Zahl von mit Hysteresis be-

Digitized by Google

hafteten Variabeln anwenden lasse unter der Voraussetzung, daſs jeder Hystereseskoeffizient eine sehr kleine Gröſse ist. (Z. physik. Ch. **34**. 683—700. 18/9.) Böttger.

Anorganische Chemie.

Charles Hugot, *Untersuchungen über die Einwirkung des Natriumammoniums und des Kaliumammoniums auf einige Metalloide.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1719; **127**. 553; **129**. 299. 388. 603; siehe C. **98**. II. 257. 1115; **99**. II. 515. 580. 985.) Nach einer historischen Einleitung und nach der Auseinandersetzung des Planes der Arbeit bespricht der Vf. die Resultate derselben in folgenden Kapiteln:

I. Darst. des flüssigen Ammoniaks. Beschreibung der Anordnung und der angewandten Apparate. Zur Anwendung gelangte reines, aus wss. Lsg. gewonnenes, getrocknetes und dann verflüssigtes NH_3. Von den angewandten Apparaten ist der wichtigste der in Fig. 35 abgebildete, vollkommen aus Glas gefertigte Apparat. Der H-förmige App. besteht aus zwei groſsen Röhren *A* und *B* von 2—3 cm Durchmesser, welche einen Druck von 6—7 Atmosphären aushalten können. Beide Röhren sind verbunden durch das Rohr *T*, welches einen Pfropfen von Asbest oder Glaswolle enthält. Die äuſseren Enden der beiden Röhren *A* und *B* tragen die Hähne *r* und *r'*, die Öffnungen *e* u. *f* können durch Korkstopfen verschlossen werden. Die eine der beiden Röhren *A* u. *B* wird mittels eines Bleirohres mit dem NH_3-App. verbunden. Der App. dient dazu, daſs in das eine Rohr, z. B. *A*, die mit dem flüssigen NH_3 in Rk. zu bringende Substanz eingefüllt, u. daſs in demselben Rohr NH_3 verflüssigt wird. Nachdem die Rk. eingetreten ist, wird der Überschuſs des flüssigen NH_3 durch Abfiltrieren durch den in *T* befindlichen Asbestpfropfen entfernt. Dann kann noch das entstandene feste Reaktionsprod. durch flüssiges NH_3 gewaschen und dieses wieder abfiltriert werden.

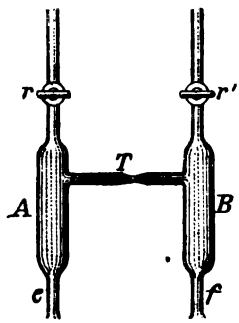


Fig. 35.

II. Einw. von trockenem NH_3 auf trockenes Jod. — Einw. von flüssigem NH_3 auf P, As, S, Se u. Te. Man nahm bisher an, daſs Jod in flüssigem NH_3 sich einfach ohne chemische Rk. auflöst. Vf. legt dar, daſs sich bei dieser Einw. kryst. Verbb. bilden. Zur Isolierung und Reinigung derselben wurde obiger App. angewandt. Nach der Trennung der flüssigen und festen Reaktionsprodukte wurden die beiden Teile des App. durch Abschmelzen getrennt, und wurde so die bei der Rk. entstandene feste *Verbindung* $NJ_3 \cdot 3NH_3$, grüne Krystalle, unterhalb $+10°$ beständig, isoliert. Die von diesen Krystallen abgesaugte Substanz enthält Jod, NH_3 u. $NH_4J \cdot 3NH_3$. — Die Verb. $NJ_3 \cdot 3NH_3$ verliert bei $-30°$ im Vakuum 1 Mol. NH_3 unter B. der in gelben Krystallen krystallisierenden *Verbindung* $NJ_3 \cdot 2NH_3$. Diese verliert bei 0° noch 1 Mol. NH_3, und es entsteht die *Verbindung* $NJ_3 \cdot NH_3$, feine, violette Nadeln. Das letzte Molekül NH_3 konnte nicht entfernt werden. Die Prodd. sind explosiv. Die Verb. $NJ_3 \cdot NH_3$ zers. sich bei Einw. von W. schnell, manchmal unter Explosion, in N, J und NH_3.

Die Einw. des flüssigen NH_3 auf P ist verschieden, je nach der Varietät, welche angewandt wird. Zunächst wurde vom Vf. ermittelt, daſs man weiſsen *Phosphor* in einer Atmosphäre von NH_3-Gas destillieren kann, ohne daſs eine Rk. eintritt. In flüssigem NH_3 wird der P dagegen langsam aufgelöst unter B. einer braunen Lsg.,

Digitized by Google

welche beim Verdunsten einen braunen Rückstand giebt, welcher unl. in W., A., CS_2, Ä., ll. in verd. HNO_3 ist. An der Luft entflammt das Prod. sich nicht. — Da der weifse Phosphor sich leicht oxydiert, wurde zu den Unterss. roter Phosphor angewandt.

Arsen wird von flüssigem NH_3 nicht angegriffen. — *Schwefel* ist ll. in flüssigem NH_3, 1 g ist l. in 3—4 ccm. Beim Verdunsten der Lsg. hinterbleiben gelbe Krystalle (vgl. auch H. Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 690; C. **98**. II. 685, welcher die Löslichkeit des Schwefels in flüssigem NH_3 ebenfalls beobachtete). — *Selen* ist zwischen —30 und +10° unl. in flüssigem NH_3. Die entgegengesetzten Resultate von Franklin und Krauss (Amer. Chem. J. **20**. 820; C. **99**. I. 330) sind der Anwendung von unreinem Se und nicht vollständig trockenem NH_3 zuzuschreiben. — *Tellur* ist unl. in flüssigem NH_3.

III. Einw. von Alkaliammoniumverbb. auf Jodstickstoff. Die Verss. ergaben, dafs diese Einww. nach den Gleichungen:

$$NJ_3 \cdot 3NH_3 + 3NH_2Na = 6NH_3 + 3NaJ + N,$$
$$NH_2Na = NH_3Na + H$$

verlaufen.

IV. Einw. von Natriumammonium und Kaliumammonium auf roten Phosphor. Wenn ein Überschufs von P vorhanden ist, entstehen bei diesen Rkk. Verbb. von der Zus. P_3Na, P_3K, $P_3Na \cdot 3NH_3$ u. $P_3K \cdot 3NH_3$. — Über die bei Ggw. von überschüssigen Alkaliammoniumverbb. entstehenden Rkk. wurde bereits früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1719; C. **98**. II. 257) berichtet.

V. Einw. von Natriumammonium und Kaliumammonium auf Arsen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 553; C. **98**. II. 1115 und C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 603; C. **99**. II. 985).

VI. Einw. von Alkaliammoniumverbb. auf Schwefel (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 388; C. **99**. II. 580).

VII. Einw. von Alkaliammoniumverbb. auf Selen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 299; C. **99**. II. 515).

VIII. Einw. von Alkaliammoniumverbb. auf Tellur (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 388; C. **99**. II. 580).

Den Schlufs der Arbeit bildet eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 5—87. September.) Hesse.

R. Dupouy, *Über Arsentrijodid.* Vf. untersucht mehrere zum offizinellen Gebrauche bestimmte Proben von Arsentrijodid. Die erste Probe, bestehend aus einem krystallinischen Pulver, hinterläfst beim Auflösen in W. einen gelben Rückstand von Antimonoxyjodid, SbOJ. Bei der Bereitung von Arsentrijodid aus antimonhaltigem Arsen entsteht gleichzeitig Antimontrijodid. Wird das Gemenge mit W. behandelt, so zersetzen sich die beiden Verbb. im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$2AsJ_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6HJ$$
$$SbJ_3 + H_2O = SbOJ + 2HJ.$$

Eine zweite Probe hinterliefs beim Auflösen im W. aufser Antimonoxyjodid elementares Arsen, eine dritte Probe hinterliefs in diesem Falle reines elementares Arsen. Ein letztes Muster endlich enthält freies überschüssiges Jod und löst sich klar in W. Die braune Farbe einer solchen Lsg. verschwindet nach einiger Zeit. Vf. schlägt vor, sich beim offizinellen Gebrauch vom Gehalt einer jeden Probe an Arsentrijodid durch Titration zu vergewissern, was nach einer der drei folgenden Gleichungen geschehen kann:

I. $AsJ_3 + 6H_2O + 3HgCl_2 = 2As_2O_3 + 3(HgJ_2 \cdot 2HJ) + 6HCl$,
II. $2AsJ_3 + 6NO_3Ag + 3H_2O = As_2O_3 + 6HNO_3 + 6AgJ$,
III. $2AsJ_3 + 5H_2O + 4J = As_2O_3 + 10HJ$.

Digitized by Google

(Bull. des Trav. de la Société de Pharm. de Bordeaux; Chem. News 129—30. Juni. [14/9.].) FROMM.

Allerton S. Cushman, *Über einige isomere Halogenverbindungen des Thalliums und die Konstitution der Doppelsalze.* Die Halogensalze des Thalliums, TlX_3 und Tl_2X_2, werden als Doppelsalze nach den Formeln $TlX_3 \cdot TlX$ und $TlX_3 \cdot 3TlX$ angesehen. Nach der älteren Theorie von BLOMSTRAND-JÖRGENSEN wäre die Konstitution dieser Doppelsalze:

$$Tl\begin{cases} X \\ X \\ X-XTl \end{cases} \quad \text{und} \quad Tl\begin{cases} X \cdot XTl \\ X-XTl \\ X-XTl \end{cases},$$

während nach der WERNER'schen Theorie beim Sesquisalz ein dominierendes Thalliumatom im Zentrum eines Oktaëders, beim Tetrasalz im Zentrum eines Tetraëders angenommen und die Salze:

$$Tl(TlX_4) \quad \text{und} \quad Tl_2(TlX_6)$$

geschrieben werden müssen. Der Vf. versucht, diese Frage aufzuklären, indem er Thalliumhalogensalze darstellt, welche zum Teil an Stelle des Chlors Brom enthalten:

$$Tl\begin{cases} Br-ClTl \\ Br-ClTl \\ Br-ClTl \end{cases} \quad \text{und} \quad Tl\begin{cases} Cl-BrTl \\ Cl-BrTl \\ Cl-BrTl \end{cases}$$

mußten im Fall der Richtigkeit der WERNER'schen Theorie wahre Raumisomere sein.

Bei der Unters. zeigte sich, daß, entgegen früheren Angaben, das Halogen in den Oxydulsalzen ohne Zusatz, in den Oxydsalzen mit Zusatz von 20% Salpetersäure, in gewohnter Weise mit Silbernitrat quantitativ bestimmt werden kann. Fällt man in neutraler Lsg., so entsteht aus dem Sesquichlorid ein brauner Nd. von der Zus. $12AgCl + Tl_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Durch Einw. von Brom auf feuchtes Thalliumchlorür entsteht ein *Doppelsalz*, $TlClBr_2 \cdot 3TlCl$. Orangefarbige, hexagonale Platten. Suspendiert man Thalliumbromür in h. W. und behandelt mit einer verd. Lsg. von Thalliumchlorid, so erhält man ein orangefarbiges *Doppelsalz*, $Tl\begin{cases} Cl-BrTl \\ Cl-BrTl \\ Cl-BrTl \end{cases}$, in hexagonalen Platten, andererseits, wenn man Thalliumchlorür mit Thalliumbromid behandelt, ein dunkelblutrotes *Doppelsalz*, $Tl\begin{cases} Br-ClTl \\ Br-ClTl \\ Br-ClTl \end{cases}$, in ebenfalls hexagonalen Krystallen.

Die Frage nach der Konstitution der Doppelsalze konnte noch nicht entschieden werden. Die leichte Dissociierbarkeit der Verbb. in Thallo- und Thalliverbb., sowie die Thatsache, daß Silbernitrat in den Lsgg. sofort und in der Kälte vollständige Fällung bewirkt, sprechen gegen die WERNER'sche Theorie, die Leitfähigkeitsbestimmungen für dieselbe. (Amer. Chem. J. **24**. 222—42. 15/5. Chem. Lab. of Bryn Mawr College.) POSNER.

Georg Kassner, *Untersuchungen über die o-Plumbate der Erdalkalien.* (IV.) *Über die Bildungsweisen des Bleisuperoxyds.* Die vor einiger Zeit vom Vf. aus dem Calcium-m-plumbat erhaltene, bezw. in dessen Erhitzungsprodd. in geringer Menge nachgewiesene höhere Oxydationsstufe des Bleies (Arch. der Pharm. **239**. 409; C. **99**. II. 643), deren Ca-Salze als Perplumbate bezeichnet wurden, entsteht auch aus krystallwasserhaltigem Calcium-o-plumbat ($Ca_2PbO_4 + 4H_2O$). Die B. dieser höheren Oxydationsstufe mit dem Charakter eines wahren Superoxyds ist im wesentlichen kein auf Einw. von freiem O in der Umgebung zurückzuführender Oxydationsvorgang, sondern ist lediglich durch eine Umlagerung oder eine innere Oxydation im Molekül

Digitized by Google

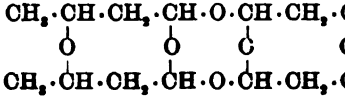
selbst veranlafst. Die B. des PbO_2 erfolgt selbst bei Ausschluſs jeglichen Zutrittes von O, innerhalb indifferenter Gase u. sogar im Vakuum. Bei der Darst. der bleiperoxydhaltigen Präparate ist zu langes Erhitzen, auch bei der Bildungstemperatur, zu vermeiden, da hierdurch wieder eine Zers. anscheinend unter Fortführung von indifferentem O stattfindet. (Arch. der Pharm. **238**. 449—58. 31/8. [26/6.] Münster i. W. Pharmak. Abtlg. d. chem. Inst. d. kgl. Akad.) PROSKAUER.

E. Mulder, *Über das Peroxysulfat und das Peroxyacetat des Silbers.* (Sechste Mitteilung.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 91; C. **99**. I. 1235.) Vf. bespricht die Umstände, welche Ausbeute und Reinheit des schwarzen Prod. bestimmen, das bei der Elektrolyse des Silbersulfats entsteht, und schlägt eine neue Abänderung des Verfahrens vor. Diese Abänderung besteht in der Einführung eines zweiten Filters, welches mit Silbersulfat gefüllt ist und dazu dient, die Konzentration der Lsg. so konstant wie möglich zu halten. So streicht die Lsg. nun auf ihrem Wege von der Anode zur Kathode durch zwei Filter, deren erstes Silbercarbonat und deren zweites Silbersulfat enthält. Vf. wirft weiter die Frage auf, welcher der zwei Reste sich wohl zuerst bilden möge, das Silberdioxyd oder das Silberoxysulfat. Das Silbersalz $5Ag_2O_2 \cdot 2Ag_2SO_7$ ist nach Vf. ein Salz der *Oxyschwefelsäure*, $2H_2SO_7 = H_4S_2O_{14}$. Vf. vergleicht diese Säure mit der Überschwefelsäure, $H_2S_2O_8$, diskutiert eine neue Strukturformel der Oxyschwefelsäure und findet dieselbe wenig wahrscheinlich. In der Folge werden die Zersetzungsgeschwindigkeiten des Silberperoxysulfats und des Silberperoxynitrats verglichen.

An diese Unterss. schliefst sich eine vorläufige Studie über die Elektrolyse einer wss. Lsg. von Silberacetat, bei welche in der That eine den früheren analoge Verb. erhalten wird. Vf. glaubt, es in diesem Falle mit einer Verb. $xAg_2O_2 \cdot y[(CH_3 \cdot CO \cdot OAg) \cdot zO]$ zu thun zu haben, und wird sich mit derselben in einer folgenden Abhandlung beschäftigen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 115—65. Utrecht. Juni. [16/9.].) FROMM.

Organische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn und **H. C. Bijl**, *Über das Isodialdan (Tetraldan) von Würtz.* Durch Kondensation von Aldol hat WÜRTZ zwei Verbindungen erhalten, nämlich das Dialdan, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH : CH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$, und das Isodialdan, F. 112°, dessen Konstitution bisher noch nicht feststeht. Vff. erhalten dieselbe Substanz in reicher Ausbeute bei mehrmonatlichem Stehenlassen von Aldol mit wasserfreier, flüssiger Blausäure. Die Verb. krystallisiert aus A. oder Ä., schm. bei 112—113° u. zeigt bei der Molekulargewichtsbestimmung Werte, welche der Formel $(C_8H_{14}O_3)_2$ entsprechen. Infolge dieser Bestimmung, aus welcher hervorgeht, dafs 4 Mol. Aldehyd zur B. des Isodialdans notwendig sind, schlagen Vff. für diese Substanz den Namen *Tetraldan* vor. Das Tetraldan zeigt keine Aldehydrk., auch keine Alkoholrk., ist auch unempfindlich gegen Brom und gegen Permanganat, enthält demnach weder Carbonyl, noch Carbinol, noch doppelte Bindungen. FEHLING'sche Lsg. ist ohne Wirkung auf das Tetraldan selbst, kocht man aber das Tetraldan nur kurze Zeit mit verd. Säuren, so tritt Reduktionsvermögen auf. Alle diese Beobachtungen veranlassen Vff., dem Tetraldan die folgende Formel zu erteilen:



(Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 173—77. 16/9. [Juni.] Amsterdam. Univ.-Lab. f. org. Chem.) FROMM.

Digitized by Google

H. Carette, *Über das Methylnonylaceton.* (Forts. von J. Pharm. Chim. [6] **10.** 255; C. **99.** II. 822.) Vf. beschreibt in vorliegender Abhandlung die *Einwirkung des Benzaldehyds auf das Methylnonylaceton* unter den verschiedenen Bedingungen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Verbb., selbst unter dem Einfluſs des direkten Sonnenlichtes, auf einander nicht ein. Bei Ggw. von Kaliumhydrat vollzieht sich die Einw. in verschiedener Weise, je nach der Menge des Alkalis, der Höhe der Temperatur u. des Mischungsverhältnisses beider Substanzen. Eine Lsg. gleicher Moleküle derselben (11 g Aldehyd u. 17 g des Acetons) in 400 g 76%igem A., der 1 g KOH gel. enthält, 24 Stdn. stehen gelassen, scheidet Krystalle ab, F. 41—42°, unl. in W., l. bei 15° in 20 Tln. 95%igem A., ll. in Ä., Eg., Bzn. etc., Kp_{25}. 245°. Die Zus. derselben wurde zu $C_{18}H_{26}O$ ermittelt, so daſs sie nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{22}O + C_7H_6O = H_2O + C_{18}H_{26}O$$

zustande kommen. — Die nämliche Rk. vollzieht sich beim Kp. der obigen Lsg. Wendet man bei gleichen Verhältnissen 95%igen A. an, so bildet sich in der Kälte die erwähnte Verb. nicht, dagegen entsteht sie beim Kochen neben Krystallen vom F. ca. 100°. — Die obigen Krystalle werden auch gebildet, sobald man die Menge des Alkalis auf 1 g für 100 ccm 95%igen A. erhöht. Erhitzt man diese Mischung am Rückfluſskühler, so entstehen bei 116° schm. Krystalle, deren Formel zu $2C_{18}H_{26}O$ ausgedrückt werden muſs, und die daher ein Polymeres der bei 41—42° schm. Verb. sind. Letztere läſst sich direkt durch Erhitzen in alkal. A. in sein Polymeres vom F. 116° umwandeln. Die Umbildung ist auf die Konzentration des A. zurückzuführen. — Wendet man eine Lsg. von 1 g Kali in 250 g 60%igem A. und gleiche Moleküle Aceton und Aldehyd an, so bleibt die Fl. in der Kälte anfangs klar, nach 1 Stde. hat sich aber ein gelber, öliger Körper abgeschieden; fügt man 150 g 95%igen A. hinzu u. macht die Fl. lauwarm, so löst sich das Öl, und beim Erkalten erscheinen die Perlmutterkrystalle vom F. 41—42°. (J. Pharm. Chim. [6] **12.** 217—22. 1/9. [29/7.] Lab. d. Prof. JUNGFLEISCH.) PROSKAUER.

G. Wyrouboff, *Über einige Oxalate.* Nach kurzer Besprechung der denselben Gegenstand behandelnden Litteratur (EDER und VALENTA, Stzgsber. Akad. Wiss. Wien [2] **82.** 616. 1881; A. WERNER, J. Chem. Soc. London **51.** 383. 1887; ROSENHEIM, Z. anorg. Ch. **11.** 175; C. **96.** I. 838; HARTLEY, Proc. Royal Soc. London **21.** 499. 1873; KEHRMANN und PICKERSGILL, Z. anorg. Ch. **4.** 133; C. **93.** II. 24) und Hinweis auf eine Bull. Soc. Chim. Paris [3] **24** enthaltene ausführliche Darlegung der chemischen Struktur dieser Verbb. hebt Vf. hervor, daſs es bisher unmöglich war, den strukturellen Charakter mit den krystallographischen Eigenschaften in direkte Beziehungen zu bringen. Die untersuchten Aluminium-, Chrom- und Ferrioxalate wurden wie folgt dargestellt: Zunächst wurde der Gehalt der benutzten Sesquioxalatlsgg. durch Wägung des geglühten Metalloxyds und Titrieren der Oxalsäure mit Permanganat festgestellt. Ohne weiteres benutzt konnte das käufliche Aluminiumsalz werden, die entsprechende Chromverb. wurde durch Eintragen kleiner Portionen von 6 Mol. $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ in eine warme Chromsäurelsg. von bekanntem Gehalt hergestellt. Beim Eisen hingegen muſste das aus Chlorid durch Ammoniak gefällte und k. ausgewaschene Oxydhydrat in der Kälte durch Oxalsäure aufgelöst werden. Zu 1 Mol. dieser Lsg., entsprechend $R_2^{III}O_3 \cdot 3C_2O_3$, wurden alsdann 3 Mol. des neutralen Alkalioxalats zugesetzt, wobei sich nach Erkalten, bezw. Eindampfen die den Gegenstand der folgenden Beschreibung bildenden Krystalle $R_3^{III}.6C_2O_4 \cdot R_6^{I}$ ausschieden. Da das Verhältnis zwischen Sesquioxyd, S. u. Monoxyd durchaus konstant bleibt, bedurfte es bloſs der thunlichst exakten — direkten — Bestimmung des W., welches in der Regel bei 110° und nur in Ausnahmefällen erst bei 150—160° verjagt wird. Bei den Thallium- und einigen Ammoniakdoppelsalzen war die direkte Bestimmung unausführbar. Sämtliche übrigen Elemente wurden

Digitized by Google

bloſs bestimmt, um die Reinheit des Präparats sicherzustellen. Dies geschah im allgemeinen durch Erhitzen der zur Wasserbestimmung angewandten Menge bis zur Rotglut und Digestion mit HCl. Beim Al wurde die vollständig in Lsg. gegangene Substanz durch Ammoniak gefällt; der von den übrigen Sesquioxyden ungelöst gebliebene Teil wurde wiederholt behandelt, der Eisenchlorürlsg. einige Tropfen Chlorsäure und dem Cr_2O_3-Auszug A. zugesetzt, welch' letzterer alsdann vor dem Fällen mit Ammoniak gänzlich verjagt wurde. Im eingedampften und schwach geglühten Filtrat wurden die Alkalien mit Ausnahme des Lithiums, welches in Sulfat umgewandelt wurde, als Chloride gewogen. Kalium und Rubidium wurden durch Überchlorsäure vom Natrium getrennt. Das Ammoniak wurde durch Natrium verdrängt und in eine titrierte Schwefelsäurelsg. überdestilliert. Die Oxalsäure wurde durch Permanganat destilliert.

1. $Al_2 \cdot 6C_2O_4(NH_4)_6 \cdot 6H_2O$. Monokline, an der Luft rissig werdende und 1 W. verlierende, trotzdem aber durchsichtig bleibende Krystalle.

2. $Al_2 \cdot 6C_2O_4K_6 \cdot 6H_2O$. Isomorph mit dem vorigen. 0,9994:1:0,3951, ac = 92° 51′.

3. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Rb_6 \cdot 6H_2O$. Isomorph mit den vorigen, verliert nach kurzer Zeit 1 W. und wird dabei rissig und matt an der Oberfläche. Nach nicht ganz sicheren Messungen 1,0188 : 1 : 0,4049, ac = 95° 2′.

4. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Tl_6 \cdot 4H_2O$. Chemische Analyse mit groſsen Schwierigkeiten verknüpft, deshalb unsichere Formel als Mittel aus drei Bestimmungen. Wenig in k., wesentlich stärker in w. W. l. Isomorph mit dem vorigen, 0,9730 : 1 : 0,4128, ac = 93° 39′.

5. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Na_6 \cdot 9H_2O$. Das letzte W. entweicht schon bei 115° langsam, sehr schnell aber bei 150°, ohne Zers. zu verursachen. Vollkommen isomorph den entsprechenden Fe- u. Cr-Oxalaten. Beim Erkalten Tafeln nach (010), beim Verdampfen nach (001). 1,3990 : 1 : 1,1980, ac = 99° 28′. Spaltbarkeit ziemlich leicht nach (001). — In starkem Überschuſs mit dem entsprechenden Aluminothalliumoxalat auf 30° erwärmt, bildet sich ein isomorphes Doppelsalz im Verhältnis von 64,19 $Al_2 \cdot 6C_2O_4 \cdot Na_6 \cdot 9H_2O$ und 35,81 $Al_2 \cdot 6C_2O_4Tl_6 \cdot 9H_2O$, welches unter keiner Bedingung isoliert dargestellt werden konnte. Es ist völlig isomorph mit dem reinen Natriumsalz.

6. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Na_6 \cdot 5H_2O$. Beim längeren Erwärmen des vorigen Salzes auf 60° bildeten sich quadratische, durch Liegenlassen an der Luft rasch in die vorige, wasserreichere Modifikation übergehende Krystalle, welche bei 110° 1 Mol. W., den Rest erst bei 150° verlieren. 1 : 0,5726.

7. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Li_6 \cdot 11H_2O$. Langsam zerfliefsende, aufserordentlich ll., beim Eindampfen der Lsg. auf 20—30° ziemlich umfangreiche trikline Krystalle. Bei 45° kamen anders gestaltete Individuen zum Vorschein, welche jedoch von der sirupartig gewordenen Mutterlauge nicht getrennt werden konnten.

8. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Li_6 \cdot 19H_2O$. Über Schwefelsäure wurden bei nahezu 0° von den vorigen abweichend konturierte, aufserordentlich leicht zerfliefsende, anscheinend trikline, gut spaltbare Krystalle erhalten.

9. $Al_8 \cdot 24C_2O_4Na_{12}K_8 \cdot 32H_2O$. Auf Grund zahlreicher Analysen von auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparaten erklärt Vf. die von KEHRMANN und PICKERSGILL aufgestellte Formel für unrichtig, obwohl dieselbe wesentlich einfacher, nämlich $Al_2 \cdot 6C_2O_4Na_4K_2 \cdot 8H_2O$ lautet. Bei 110° verliert das Salz 24 W., den Rest bei 150°. Es ist pseudoregulär, u. zwar lehrt die genaue krystallographische Unters., daſs, genau so wie beim Granat, ein Aufbau rhombischer Individuen in regulärer Anordnung vorliegt. Schwach erhitzt, hört der Körper auf, doppelbrechend zu sein, und wird thatsächlich regulär.

10. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Rb_3Na_3 \cdot 5H_2O$ wurde erhalten durch Eindampfen einer Lsg. aus 1 Mol. des Rb-Salzes Nr. 3 mit etwas weniger als 1 Mol. der entsprechenden Na-Verb. bei 20—30° in Gestalt tadelloser, oft über 1 cm langer Krystalle, welche 4 aq.

Digitized by Google

bei 110° und den Rest erst bei 150° verlieren. Monokline, sehr häufig verzwillingte Krystalle [Zwillingsebene die Normale zu ($\bar{1}01$)]. Deutlich nach (010) spaltbar, 1,2321 : 1 : 0,8816, ac = 91° 38′. Unter dem Einfluſs der Wärme erleiden die Krystalle recht eigentümliche Veränderungen ihres optischen Ellipsoids, doch muſs wegen derselben auf das Original verwiesen werden.

11. $Al_2 \cdot 24C_2O_4Rb_{14}Na_{10} \cdot 23H_2O$. Die Rubidium im Überschuſs enthaltende Mutterlauge der vorigen Verb. setzte nach kurzer Zeit monokline Krystalle ab, welche erst bei 150° ihr ganzes W. verlieren und ohne Veränderung wieder auskrystallisieren. 1,3647 : 1 : 1,1924, ac = 100° 38′.

12. $Al_2 \cdot 6C_2O_4Na_3(NH_4)_3 \cdot 7H_2O$. Ohne daſs das Mischungsverhältnis einen Einfluſs ausübt, wurde ein einziges mit der unter 10. beschriebenen Rubidiumverb. isomorphes Doppelsalz erhalten. Es unterscheidet sich zwar von jener bezüglich des Krystallwassers, jedoch scheinen die zwei Wassermoleküle, welche es mehr enthält, keine Rolle beim Aufbau des krystallographischen Netzes zu spielen. Beim Erhitzen nimmt der Brechungsindex ab u. wird nach völliger Entwässerung fast Null. Nach einigen Tagen an der Luft, schneller noch über Schwefelsäure, verlor das Doppelsalz 2 aq. Trotz dieser partiellen Entwässerung hatten die Krystalle ihre ursprünglichen physikalischen Eigenschaften behalten, unterschieden sich jedoch von den früheren Krystallen insofern, als sie bei 110° ihr ganzes W. abgeben, während die letzteren noch 1 Mol. desselben festhalten. In einem mit Wasserdampf gesättigten Raume bei 14—16° werden nicht nur jene 2 Mol. W. aufgenommen, sondern aufserdem noch ansehnliche Mengen, welche aber beim Liegen an der Luft wieder abgegeben werden. 1,2147 : 1 : 0,8560, ac = 90° 30′. Spaltbarkeit nach (010), das stets gestreift ist.

Bei längerem Erwärmen eines Gemisches von gleichen Molekülen des NaRb- und $Na(NH_4)$-Salzes wurden drei Krystallisationen erhalten, von denen die zwei ersten die Konturen des Rb- und die dritte diejenige des (NH_4)-Salzes besafsen und beim Erwärmen dieselben optischen Erscheinungen zeigten.

13. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4(NH_4)_6 \cdot 6H_2O$. 0,9833 : 1 : 0,3870, ac = 95° 18′. Wasserabgabe bei 110°.

14. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4K_6 \cdot 6H_2O$. 1,006 : 1 : 0,399, ac = 93° 69′. Wasserabgabe bei 110°.

15. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4Rb_6 \cdot 6H_2O$. 1,0221 : 1 : 0,3963, ac = 92° 25′. Abgabe des letzten W. erst bei 140°.

16. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4Na_6 \cdot 9H_2O$. Spaltbar nach (001), 1,3866 : 1 : 1,2012, ac = 100° 24′.

17. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4Li_6 \cdot 11H_2O$. Krystallisiert bei über 15°. Sehr ll. Triklin 1,0202 : 1 : 0,8099, bc = 95° 4′, ac = 81° 22′, ab = 109° 50′.

18. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4Li_6 \cdot 17H_2O$. Krystallisiert bei unter 15°, aufserordentlich zerfliefslich, giebt an der Luft $9H_2O$ ab und wird dabei grün. Basale Spaltbarkeit. Wahrscheinlich rhombisch, 0,5840 : 1 : 1,5523.

19. $Cr_2 \cdot 24C_2O_4Na_{10}K_5 \cdot 32H_2O$ (KEHRMANN u. PICKERSGILL: $Cr_2 \cdot 6C_2O_4Na_4K_2 \cdot 8H_2O$), unter allen möglichen Bedingungen gleichmäfsig entstehende, pseudoreguläre, tiefstgrüne, fast schwarze, nur in dünnen Blättchen durchsichtige, nicht pleochroitische Krystalle.

20. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4Na_3(NH_4)_3 \cdot 7H_2O$. Sehr beständig u. leicht darstellbar. Spaltbar nach (010). 1,2006 : 1 : 0,8493, ac = 90° 20′. Verliert bei 110° 6 W., den Rest beim Zerfall.

21. $Cr_2 \cdot 6C_2O_4Rb_3Na_3 \cdot 7H_2O$. Einzige unter allen Verhältnissen krystallisierende Verb. Tief violette, nur in sehr dünnen Spaltblättchen durchsichtige Krystalle, die $6H_2O$ bei 110°, den Rest erst bei 160° abgeben. Spaltbar nach (001). 1,4008 : 1 : 1,1594, ac = 100° 40′.

22. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4K_6 \cdot 6H_2O$. Schon genau bekannt, 1,001 : 1 : 0,3954, ac = 94°.

23. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4(NH_4)_6 \cdot 6H_2O$. 0,9959 : 1 : 0,3932, ac = 92° 15′. Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene.

Digitized by Google

24. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4Rb_2 \cdot 6H_2O$. Wie die vorigen, 1,0106 : 1 : 0,4004, ac = 95° 12′.

25. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4Tl_2 \cdot 4H_2O$. Blafsgrün, wl. 0,9601 : 1 : 0,4115, ac = 94° 5′.

26. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4Na_2 \cdot 9H_2O$. Spaltbar nach (001), 1,3692 : 1 : 1,2010, ac = 100° 16′. Langsam bei 110° vollständige Wasserabgabe.

27. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4Li_2 \cdot 9H_2O$. Krystallisiert bei über 10°. Spaltbar nach $(8\bar{1}0)$. Triklin, 1,1975 : 1 : 1,4460, bc = 82° 17′, ac = 100° 20′, ab = 113°,48′. Zwillingsebene (110).

28. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4Li_2 \cdot 15H_2O$. Aus derselben Lsg. wie 27. über Schwefelsäure bei 0°. Triklin, 0,4572 : 1 : 0,1998, bc = 94° 4′, ac = 84° 30′, ab = 95° 50′.

29. $Fe_2 \cdot 6C_2O_4K_2Na$ (bei KEHRMANN $Fe_2 \cdot 6C_2O_4K_4Na_2$). Vf. erhielt weder aus w., noch aus k. Lsg. ein anderes Doppelsalz. Lichtbeständige, tief dunkelgrüne Rhombendodekaëder mit Oktaëder- und Ikositetraëderflächen.

30. $Fe_2 \cdot 6C_2H_4Rb_2Na$ isomorph dem vorigen, bis zentimetergrofse Oktaëder mit dem Rhombendodekaëder.

Nach Abdekantieren u. Erwärmen auf 25° der Mutterlauge, aus welcher sich die letzte Verb. ausgeschieden hatte, setzten sich W.-haltige Tafeln nach (001) wie bei 5 ab, welche 63,48 $Fe_2 \cdot 6C_2O_4Na_2 \cdot 9H_2O$, 36,52 $Fe \cdot 6C_2O_4Rb_2 \cdot 9H_2O$ u. $6H_2O$ enthielten und stark lichtempfindlich sind. Ein Gemisch von 29 und 30 im Verhältnis von 1 : (2—3) lieferte ein gleichfalls wasserfreies Salz mit 90,17% von 29 und 9,83% von 30. Neben demselben lagen zahlreiche blafsgrüne Ikositetraëder, bestehend aus 29,89% des frei nicht existierenden $Fe_2 \cdot 24C_2O_4Na_{10}K_2 \cdot 32H_2O$ und 70,11% $Al_2 \cdot 24C_2O_4Na_{10}K_2 \cdot 32H_2O$. Die Aluminium- u. Chromoxalate bilden mit den wasserfreien 29 und 30 keine Mischkrystalle, es erscheint in solchen Fällen der Typus $R_2 \cdot 24C_2O_4R_{10}R_2^1 \cdot 32H_2O$.

31. $Fe_2O_3 \cdot 6C_2O_4(NH_4)_2Na_2 \cdot 7H_2O$, wurde bei allen Temperaturen und beliebigen Mischungsverhältnissen erhalten, verliert 6 aq. bei 110° das 7. bei 130°. Isomorph den entsprechenden Aluminium- (12) u. Chromoxalaten. Spaltbar nach (010). 1,2169 : 1 : 0,8457, ac = 91° 17′. Wegen der eigentümlichen Veränderungen beim Erwärmen ist das Original einzusehen.

Als wichtigste Allgemeinergebnisse hebt Vf. hervor: Fe verhält sich in chemischer Hinsicht abweichend von Cr und Al, es bildet bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Oxalate, was die anderen bei keiner Temperatur thun. — Das unbeständige, unter dem Einfluſs von Wärme und Licht leicht in FeO übergehende Molekül Fe_2O_6 wird in wasserfreiem Zustande beständig, es hat chemisch die Tendenz zur Beständigkeit entsprechend wie krystallographisch zur höchsten Symmetrie. — Rb nähert sich (NH_4) nicht K, andererseits nimmt Li sowohl durch seine Hydrate als durch die Krystallform seiner Verbb. eine besondere Stelle unter den Alkalien ein, mit deren keinem es Doppelsalze bildet. — Wie FRIEDEL bereits an Zeolithen und zwei organischen Verbb. beobachtete, giebt $Al_2C_2O_4(NH_4)_2Na_2 \cdot 7H_2O$ 2 Mol. W. ab, ohne irgend welche physikalische Veränderung zu erleiden, während sich sonst stets die optischen Ellipsoide ändern. Mit der Wertigkeitstheorie ist diese Erscheinung kaum in Einklang zu bringen. (Im Gegensatz zu FRIEDEL hält übrigens Vf. jenes bewegliche W. unbedingt für chemisch gebundenes.)

Rätselhaft sind die Veränderungen, welche die Oxalate mit $7H_2O$ beim Erhitzen vor der Entwässerung erleiden. Dimorph nennen wir zwei Körper mit abweichenden, wenn auch sich nahe stehenden Krystallnetzen, hier bleiben beide Netze trotz der Schroffheit ihrer Umwandlung und ihrer Wiederkehr identisch, wie durch das Verhalten des optischen Ellipsoids feststellbar ist. Jedes Netz wird durch ein gewisses Ellipsoid charakterisiert und kann nur ein einziges derartiges Netz besitzen, im vorliegenden Falle bleibt nur die Annahme, daſs das Netz seine Stellung im Raume ändert. Derartige Veränderungen können nur bei pseudokubischen Körpern mit vielen quasisymmetrischen Axen verschiedener Ordnung vor sich gehen. Wahrschein-

Digitized by Google

lich wird sich ähnliches bei der Unters. aller der zahlreichen dem Würfel nahe stehenden Körper ergeben.

Der Pleochroismus der Cr-Oxalate ist im allgemeinen beträchtlich, aber variabel. Sein Maximum erreicht er bei den K-, NH_4- und Rb-Verbb. mit $6H_2O$, und zwar tiefblau längs der Vertikalaxe, blaugrün längs *a* u. rot längs *b*. Da die Krystalle stets in der Richtung der Vertikalaxe gestreckt sind, erscheinen sie blau, in Wirklichkeit aber ist ihre Eigenfarbe, wie $Cr_2 \cdot 24C_2O_4Na_{10}K_6 \cdot 32H_2O$ lehrt, violett, diese Verb. ist pseudoregulär schwach doppelbrechend und besitzt keinen Pleochroismus. Einige der Verbb., so die des Na mit $9H_2O$ und die des Li mit $17H_2O$ erscheinen rot, weil sie nach der Basis plattig sind, nicht, wie HARTLEY annahm, weil sie mehr Cr enthielten. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 65—141.) HAZARD.

G. Wyrouboff, *Krystallform einiger Alkalioxalate.* Es werden die Angaben früherer Autoren ergänzt und berichtigt: 1. *Ammoniumdioxalat*, $C_2O_4(NH_4)H \cdot H_2O$. Nicht, wie von LA PROVOSTAYE (vgl. RAMMELSBERG, Handb. d. kryst. Chemie II) angiebt, nach (010) sondern nach (011) spaltbar. Ebene der optischen Axen (100). Starke Doppelbrechung. — 2. *Neutrales Kaliumoxalat*, $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$. Optische Axenebene = Symmetrieebene. Starke Doppelbrechung. — 3. *Wasserfreies Kaliumdioxalat*, C_2O_4KH. Dimorph, bei über 15° auskrystallisiert, wasserfrei und monoklin, bei niedriger Temperatur auskrystallisiert mit 1 Mol. W., zerfließlich und rhombisch. Nach RAMMELSBERG's Aufstellung 0,61947 : 1 : 0,33588, ac = 110° 19′. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Gute Spaltbarkeit nach (101), weniger gute nach (010). Sehr starke Doppelbrechung. — Vf. würde eine andere Aufstellung vorziehen, so daß beispielsweise (101) = (100), (100) = $(\bar{1}01)$ würde, dann bekäme man 0,7388 : 1 : 1,1676, ac = 98° 20′. — 4. *Wasserhaltiges Kaliumdioxalat*, $C_2O_4KH \cdot H_2O$. Rhombisch am besten unter 15° abgekühlt. Gute Spaltbarkeit nach (010), auf welcher Fläche die negative spitze Bisectrix senkrecht steht. (001) Ebene der optischen Axen. Sehr starke Doppelbrechung. — 5. *Natriumdioxalat*, $C_2O_4NaH \cdot H_2O$. (Von LOSCHMIDT fälschlich als monoklin bezeichnet.) Bei 30° trikline Krystalle, 0,5913 : 1 : 0,6073, bc = 75° 46′, ac = 94°, ab = 104° 27′. — 6. *Rubidiumtetraoxalat*, $(C_2O_4)_4H_2Rb_2$. Von GRANDEAU schon längst dargestellt, aber nicht gemessen. Triklin, 0,5858 : 1 : 0,6752, bc = 79° 44′, ac = 85° 38′, ab = 97° 49′. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 141—46.) HAZARD.

Emil Fischer, *Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten.* (III. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2451. 3638; C. **1900**. I. 294. 341.) Das *Leucin*, welches von SCHULZE u. LIKIERNIK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 669; C. **91**. I. 820) als *α-Aminoisobutylessigsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, erkannt wurde, ist in *racemischer Form* aus der natürlichen *l*-Modifikation erhältlich, indem man 40 g der noch schwefelhaltigen Rohbase mit 600 ccm W. und 40 g gelbem Bleioxyd 7 Stdn. auf 165° erhitzt, die übel riechende, braune Fl. heiß filtriert, den Rückstand mehrmals mit W. auskocht, die vereinigten Filtrate h. mit H_2S entbleit und eindampft. Laugt man den Rückstand mit sd. 25%ig. A. aus, so bleibt etwa vorhandenes Tyrosin ungel. zurück. — Bequemer ist jedoch die synthetische Darstellung des *r*-Leucins aus Valeraldehyd nach SCHULZE-LIKIERNIK, wenn man das erhaltene Gemisch der Chlorhydrate mit w. A. annähernd von Salmiak befreit, die alkoh. Lsg. mit konz. Ammoniak fällt und den Nd. durch wenig W. völlig von NH_4Cl reinigt. — Meist zu Büscheln vereinigte, stark glänzende Blättchen aus W. + A.; schm., im geschlossenen Kapillarrohr rasch erhitzt, bei 293—295° (korr.) unter Zers.; in W. viel schwerer l., als die aktiven Formen. — Die Spaltung gelang durch Kombination der *r*-Benzoylverb. mit Cinchonin in alkal. Lsg.; hierbei krystallisiert die linksdrehende Modifikation, und die rechtsdrehende läßt sich aus dem Filtrat mittels des Chinidinsalzes gewinnen. Die Umwandlung der Benzoyl-

Digitized by Google

körper in die aktiven Leucine ist schwierig, weil die Hydrolyse schwer eintritt und von einer teilweisen Racemisierung der freien Basen begleitet ist. — *r-Benzoylleucin*, $C_{13}H_{17}O_3N$, wurde gewonnen, als eine Lsg. von 20 g *r*-Leucin in 153 ccm Normalnatron und 400 ccm W. innerhalb 4 Stdn. mit 64 g Benzoylchlorid in Ggw. von 76 g Na-Bicarbonat versetzt wurde; rhombenähnliche Platten oder kurze, zu Drusen vereinigte Prismen aus Ä. + Lg.; F. 137—141° (korr.); l. in 200 Tln. sd. W., ll. in A., Ä., Chlf., Eg., aus welchen Solvenzien es sich meist in sechseckigen Blättchen abscheidet; Cu- und Pb-Salz sind in W. swl., feinkörnige Ndd.; das leichter l. Ag-Salz krystallisiert aus h. W. in Nadeln. Ein Prod. vom gleichen F. erhielt SCHULZE (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 470), als er ein aktives Leucin aus Caseïn mit Benzoylchlorid in stark natronalkalischer Flüssigkeit schüttelte. — *Benzoyl-d-leucin*, $C_{13}H_{17}O_3N$. — Das *Cinchoninsalz* krystallisiert aus 100 Tln. sd. W. in Nadelbüscheln, die nicht ganz scharf bei 85° schm.; aus verd., wss. Lsg. rautenförmige Blätter oder Prismen; aus wenig A. Nadeln. — Die freie Base scheidet sich aus Ä. + Lg. in dicken Prismen ab, die $^1/_2$ Mol. Ä. enthalten, das sie im Vakuum bei 50° verlieren. Das Ä.-haltige Prod. schm. unscharf gegen 60°, das Ä.-freie bei 106—107° (korr.); l. in ca. 120 Tln. sd. W.; $[\alpha]_D$ in alkal. Lsg. —6,4°. — Das durch 7stündiges Kochen der Benzoylverbindung mit der 100fachen Menge 10%ig. Salzsäure gewonnene *d-Leucin*, $C_6H_{13}O_2N$, zeigte in 21%ig. Salzsäure $[\alpha]_D = -16{,}91°$. — *Chinidinsalz des Benzoyl-l-leucins*. Prismen oder rechteckige Tafeln aus W. — *Benzoyl-l-leucin*. $[\alpha]_D$ in alkal. Lsg. +6,59°. — Bei der Spaltung der Benzoylverb. durch Salzsäure ergab sich ein in 21%ig. Salzsäure nur $[\alpha]_D^{20} = +15{,}59°$ drehendes Präparat, das mithin ca. 11% der Racemverb. enthielt. — *Inaktives Benzolsulfoleucin*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, entsteht, wenn man zu einer Lsg. von 5 g *r*-Leucin in 40 ccm Natronlauge innerhalb 2 Stunden in kleinen Portionen 21 g Benzolsulfochlorid und 60 ccm 22%ig. Natronlauge zufügt; Prismen aus Bzl. + Lg., die bei 140° sintern und bei 146° (korr.) schm.; ll. in A., Ä., Chlf.; l. in ca. 80 Tln. sd. W.; die Alkalisalze sind in W. ll. und krystallisieren meist in Nadeln. — Pb-Salz. Wl. mkr. Prismen. — Ag-Salz. Nädelchen; zll. in h. W. — *α-Phenylureïdoisobutylessigsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, aus *r*-Leucin und Phenylisocyanat in Normalkali; Nadeln aus A. + W.; flache Prismen oder Blättchen aus A.; schm. gegen 165° (korr.) unter Gasentw.; l. in ca. 300 Tln. sd. W. oder 2 Tln. sd. A.; sll. in Aceton, Essigester, schwerer in Ä., Chlf., Bzl., Lg. — Ag-Salz. Wenig l. Nädelchen. — *Derivate der α-Amino-n-capronsäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. *Benzoylverbindung* $C_{13}H_{17}O_3N$. Sechsseitige Blättchen aus Ä., Lg. oder W.; F. 134° (korr.). — Ba-Salz. Kleine Prismen; zll. in k. W. — Ag-Salz. Blättchen; zll. in h. W. — Cu- und Pb-Salz sind in W. swl. — *Benzolsulfoverbindung*, $C_{12}H_{17}O_4NS$. Fächerförmig gruppierte Prismen aus 10 Tln. Bzl. + Lg.; F. 125° (korr.). — Ba- und Ca-Salz (Nadeln) sind in k. W. ll. — Ag-Salz. Kugelförmige Aggregate feiner Nädelchen; zll. in h. Wasser. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2370—82. 1/10. [4/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Emil Fischer und **A. Mouneyrat**, *Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten.* (IV. Mitteilung; vgl. das vorstehende Referat.) Das *racemische Benzoylphenylalanin (α-Benzoylaminohydroximmtsäure)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot COOH$, wurde nach ERLENMEYER jun. (LIEBIG's Ann. **275**. 18; C. **93**. I. 1018) durch Reduktion der α-Benzoylaminozimmtsäure mit 2%ig. Na-Amalgam dargestellt. Ausbeute 80%. F. 187—188° (korr.). — Des *r-Phenylalanin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, ließ sich aus der Benzoylverb. durch achtstündiges Kochen mit der 125fachen Menge 10%ig. Salzsäure erhalten. — Zur Spaltung der Benzoylverb. diente zunächst das *Cinchonin*, welches mit dem *Benzoyl-d-phenylalanin* ein aus der 100fachen Menge h. W. in Nadeln vom F. 180—181° krystallisierendes Salz

Digitized by Google

liefert. Nach Zerlegung dieses Salzes schied sich das Benzoyl-*d*-phenylalanin aus der 200fachen Menge sd. W. in Nadeln vom F. 145—146° (korr.) ab; $[\alpha]_D = -17{,}1°$ in alkal. Lsg. — Behufs Gewinnung des *d-Phenylalanins*, $C_9H_{11}O_2N$, mufste die Benzoylverb. mit der 120fachen Menge 10%ig. Salzsäure 10 Stdn. erwärmt werden. Blättchen aus 25 Tln. h. W.; F. bei raschem Erhitzen 283—284° (korr.) unter Gasentw., l. in 35,3 Tln. W. von 16°; $[\alpha]_D^{16} = +35{,}08°$ in wss. Lsg. [SCHULZE (Ztschr. physiol. Ch. **9**. 85; C. **85**. 58) hat $-35{,}3°$ angegeben]; $[\alpha]_D^{20} = +7{,}07°$ in 18%ig. Salzsäure. — *d-α-Phenylureïdohydroximmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, aus *d*-Phenylalanin und Phenylisocyanat in stark gekühlter alkal. Lsg.; Nadeln aus W., F. 180—181° (korr.); fast unl. in k. W., Ä., Lg.; ll. in A.; in alkal. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +61{,}27°$. — Das *Benzoyl-l-phenylalanin* liefs sich nur in unscharf schm. Nadeln gewinnen, denen ca. 20% Racemkörper beigemengt waren.

Für die Darst. der *inaktiven α-Aminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, diente käufliche Gärungsbuttersäure, von welcher nach dem Fraktionieren 250 g mit 35 g rotem Phosphor u. 880 g trockenem Brom behandelt wurden und hierbei 365 g *α-Brombuttersäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, ($Kp_{25}$. 127—128°) lieferten. Je 100 g bromierter S. wurden dann unter guter Kühlung in 400 g wss., bei 0° gesättigtes Ammoniak eingetragen und im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus der konz., wss. Lsg. schied sich auf Zusatz von A. die Aminosäure in glänzenden Blättchen ab, die sich oberhalb 300°, ohne zu schm., verflüchtigten, im geschlossenen Röhrchen jedoch bei raschem Erhitzen gegen 307° (korr.) unter Gasentw. schm. Ausbeute nur ca. 30% der angewandten Brombuttersäure. — *r-Benzoyl-α-aminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot COOH$. Krystalle aus 25 Tln. h. W.; F. 145—146° (korr.); l. in 225 Tln. W. von 20°; sll. in A., Aceton, Eg., Chlf.; wl. in Ä.; fast unl. in Lg. — Cu-Salz. Grüne Krystalle. — *r-α-Benzolsulfaminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, aus der Aminosäure und Benzolsulfochlorid in Normalnatron; Krystalle aus W.; F. 148—149° (korr.). — Zur Zerlegung der *r*-Benzoylverb. diente das *Morphin*; das Salz des letzteren mit *d-Benzoyl-α-aminobuttersäure* schied sich aus W. in spiefsigen Krystallen vom F. 145—146° ab; die freie Base krystallisierte aus W. und schm. bei 120—121° (korr.); sie l. sich schon in 93 Tln. W. von 20° und war auch sonst leichter l. als die Racemverb.; in alkal. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +30{,}7°$. — Nach sechsstündigem Kochen mit der fünffachen Menge 10%ig. Salzsäure war die Benzoylverb. gespalten; das Chlorhydrat der *d-α-Aminobuttersäure*, $C_4H_9O_2N \cdot HCl$, liefs sich aus A. und einigen Tropfen alkoh. Salzsäure durch Ä. in Nadeln fällen; sll. in W.; $[\alpha]_D^{20} = +14{,}51°$. — Die freie Aminosäure entstand bei mehrstündigem Kochen des in etwa 70 Tln. W. gel. Chlorhydrats mit einem grofsen Überschufs von gelbem Bleioxyd; Blättchen aus W. + A., die im geschlossenen Röhrchen gegen 303° (korr.) unter Zers. schm.; in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +8{,}0°$; das blaue Cu-Salz ist wl. — Zur Gewinnung der *l-α-Benzoylaminobuttersäure* wurde die Mutterlauge vom Morphinsalz der *d*-Modifikation mit Ammoniumcarbonat von dem Alkaloid befreit; auf Zusatz von Salzsäure schied sich dann ein Gemisch von *l*- und *r*-Benzoylverb. ab, aus welchem erstere als *Brucinsalz* in durchsichtigen Krystallen vom F. 86—87° erhältlich war. Die freie Säure glich durchaus ihrem optischen Antipoden; $[\alpha]_D^{20}$ wurde in alkal. Lsg. zu $-31{,}8°$ gefunden. — Die Abspaltung der Benzoylgruppe führte zur *l-α-Aminobuttersäure*, $C_4H_9O_2N$, deren wss. Lsg. bei 5,31% Substanzgehalt $[\alpha]_D^{20} = -7{,}92°$, bei 4,77% $[\alpha]_D^{20} = -14{,}34°$ zeigte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2383—93. 1/10. [5/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

W. Alberda van Ekenstein und **C. A. Lobry de Bruyn**, *Über einige neue Derivate aus der Zuckergruppe.* 5 g Sorbit, 10 g Benzaldehyd und 15 ccm konz. HCl liefern, ¼ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, *Tribenzal-d-sorbit*, F. 185°, wl. in Aceton, $[\alpha]_D = +30°$ in 0,4%ig. Chloroformlsg. d-Mannit reagiert in Ggw. von

Digitized by Google

konz. HCl mit allen drei Nitrobenzaldehyden, Sorbit dagegen nur mit p-Nitrobenzaldehyd. Die physikalischen Konstanten der so entstandenen Verbb. finden sich in folgender Tabelle:

	o		m		p	
	F.	$[\alpha]_D$	F.	$[\alpha]_D$	F.	$[\alpha]_D$
Mannit	214°	—59°	247°	—30°	162°	—16°
Sorbit	—	—	—	—	150°	—58°

Die optischen Konstanten vorstehender Tabelle sind in 0,4%ig. Chloroformlsg. gewonnen. Durch Eintrocknen von Benzaldehyd, l-Gulonsäure und konz. HCl entsteht *Monobenzal-l-gulonsäure*, F. 174°, aus Methylalkohol, $[\alpha]_D = +67°$ in 1%iger Methylalkohollsg. Ebenso wird die *Dibenzal-l-idosaccharinsäure*, F. 211°, $[\alpha]_D = +27°$ in 0,4%ig. Methylalkohollsg. gewonnen. Die von Vff. früher beschriebenen *Triformalidite* sind irrtümlich als solche bezeichnet und nunmehr als *Diformalidite* anzusehen.

Aus Formaldehyd und Xylotrioxyglutarsäure in Ggw. von HCl entsteht *Monoformalxylotrioxyglutarsäure*, F. 242°, inaktiv, krystallisiert aus verd. A. mit 1 Mol. W. Analog wird *Diformal-l-gulonsäure*, F. 177°, $[\alpha]_D = -88°$ in 1%ig. alkoh. Lsg., bereitet; auf dieselbe Weise erhält man *Diformal-l-idonsäure*, F. 226°, $[\alpha]_D = -54°$ in 0,4%ig. methylalkoh. Lsg.

l-Gulosebenzylphenylhydrazon bildet Krystalle, F. 124°, aus Methylalkohol, $[\alpha]_D = -24°$ in 0,5%ig. methylalkoh. Lsg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 178—82. 16/9. [Juni.] Amsterdam.) FROMM.

J. H. Adriani, *Über die Natur der inaktiven Sorbose.* Gesättigte Lösungen in 85%ig. A. enthalten an *d-Sorbose* 0,1713 g u. an *i-Sorbose* 0,1223 g bei 12,8°. Aus der Löslichkeitskurve beider Substanzen u. aus dem optischen Verhalten gesättigter Lsgg. von Gemengen beider Verbb. schließt Vf., daß die i-Sorbose in der That eine racemische Verb. und nicht ein Gemenge von l- u. d-Sorbose ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 183—85. 16/9. [Mai.] Utrecht. Univ.-Lab. f. anorg. Chem.) FROMM.

J. Šebor, *Über die Kohlehydrate des Carragheenmooses.* Die zur Darst. des Schleimes benutzte Alge (Chondrus crispus) lieferte bei der Oxydation 23,4% Schleimsäure, entsprechend 29,6% Galaktose, u. bei der Dest. mit 12%ig. HCl 1,2% Furol, entsprechend etwa 2,5% Pentosen. Erwärmt man das Moos mit W. 1 Stunde lang im Wasserbade, preßt die gelatinöse M. aus und fällt mit A., so erhält man den *Schleim* als amorphes, gelblichbraunes Pulver, das mit W. gelatinös aufquillt, durch Jod braun gefärbt wird und, wie die mkr. Unters. ergab, neben Eiweißstoffen und Salzen den Zellinhalt der Alge ausmacht; er liefert, auf aschefreie Trockensubstanz berechnet, etwa 41,9% Galaktose (= 37,8% Galaktan) und 4,1% Pentose (= 3,6% Pentosane). In dem bei der Hydrolyse der Alge mittels 0,5%ig. H_2SO_4 entstehenden Gemisch von Zuckerarten wurden Galaktose, d-Glucose und Fruktose nachgewiesen; Arabinose ließ sich nicht isolieren, aber ebensowenig ließ sich ein Beweis für die Ggw. von Xylose erbringen.

Der Schleim des Carragheenmooses scheint somit ein kompliziertes, aus Galaktose, Glucose und Fruktose gebildetes Kohlehydrat zu sein, das nur durch eine geringe Menge von Pentosan — vielleicht Xylan — verunreinigt ist; die Zuckerarten sind jedoch nicht in dem Verhältnisse, wie in der Raffinose, vorhanden. Ob es sich um ein Gemisch von Galaktan mit Glucosan und Fruktosan handelt oder um ein gemischtes, aus allen drei Zuckerarten bestehendes Kohlehydrat, läßt sich nicht entscheiden; indessen ist die Annahme nicht unwahrscheinlich, daß hier ein der Stärke

Digitized by Google

ähnlicher, pflanzlicher Reservestoff von sehr bedeutender Molekulargröfse vorliegt, an dessen Aufbau sich alle drei Zuckerarten beteiligen. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 441—44. 26/9. [23/3.] Prag. Chem. Inst. der k. k. böhm. techn. Hochschule.) HELLE.

J. W. van Geuns, *Die Explosivität eines Gemenges von Kaliumcyanid u. -nitrit.* Ein Gemenge von 7 Teilen Cyankalium und 9 Teilen Kaliumnitrit kann angesteckt werden u. brennt dann unter Flammenerscheinung ab u. explodiert heftig bei 450°. Vf. glaubt, dafs die Explosionsrk. nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$KCN + KNO_3 = K_2O + N_2 + CO.$$

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 186—87. 16/9. [Mai.] Amsterdam. Lab. f. org. Chem.) FROMM.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung von isomeren Substitutionsprodukten des Benzols.* (Dritte Mitteilung.) (Vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 267; **19**. 79; C. **99**. II. 251; **1900**. II. 43.) Nitriert man Chlorbenzol, so erhält man ein Gemenge von o- und p-Nitrochlorbenzol. Nitriert man m-Chlorbenzoësäure, so erhält man auch ein Gemenge zweier Verbb., in welchen die Nitrogruppe gleichfalls in o- und p-Stellung zum Chlor, aber in beiden Fällen in o-Stellung zum Carboxyl steht. Vf. wirft die Frage auf, ob die Proportion, in welcher die beiden SS. entstehen, dieselbe ist, wie die, in welcher die beiden Nitrochlorbenzole entstehen.

In Gemeinschaft mit **B. R. de Bruyn**, I. *Nitrierung des Chlorbenzols.* Vff. mischen reines o- und p-Nitrochlorbenzol in wechselnden Mengen u. bestimmen die Erstarrungspunkte der einzelnen geschmolzenen Gemenge. Aus diesen Daten wird die Erstarrungskurve der beiden Isomeren konstruiert. Wenn sich nun bei der Nitrierung des Chlorbenzols nur die beiden fraglichen Isomeren bilden, so kann man aus dem Erstarrungspunkte des Gemenges mit Hilfe der Kurve einen Rückschluſs auf den Prozentgehalt des Gemenges an o- und p-Verb. ziehen. Bei der Nitrierung des Chlorbenzols bei 0° und bei — 30° mit Salpetersäure (D. 1,52) entstehen allerdings aufser den beiden gesuchten Isomeren noch Verunreinigungen (Dinitroverb.; Chlorbenzol) wie aus D. u. E. der Gemische hervorgeht. Vff. befreien indessen das Gemenge der Isomeren von diesen Verunreinigungen dadurch, dafs sie mehrmals erstarren lassen und jedesmal die flüssig gebliebenen Anteile entfernen. So erhalten Vff. reine Gemenge der Isomeren aus deren E. hervorgeht, dafs bei

0° entstehen:	bei — 30° entstehen:	
30,1%	26,9%	o-Nitrochlorbenzol
69,9%	73,1%	p-Nitrochlorbenzol.

In Gemeinschaft mit **Lehmkuhl**, *Nitrierung der m-Chlorbenzoësäure. m-Chlorbenzoësäure*, F. 153—154°, aus Eg., wird nach der Methode von SANDMEYER aus m-Amidobenzoësäure gewonnen und nach der Methode von HÜBNER nitriert. Vff. modifizieren jedoch etwas die Trennungsmethode des letztgenannten Forschers. 10 g der S. werden mit 80 ccm rauchender HNO_3 (D. 1,5) 10 Min. gekocht u. in 800 ccm W. von 50° gegossen. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab; man kühlt rasch auf Zimmertemperatur ab u. saugt sofort ab. Auf dem Filter bleibt *m-Chlor-o-nitrobenzoësäure*, ($CO_2H : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 3$), F. 235°, welche durch Lösen in NH_3 und Fällen mit HCl gereinigt wird. Das Filtrat liefert beim Eindampfen die *m-Chlor-p-nitrobenzoësäure*, ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6$), F. 135—136°, welche durch Krystallisation aus verd. HNO_3 gereinigt wird. Vff. l. wechselnde Gemenge der beiden reinen Isomeren und bestimmen die D. der einzelnen Lgg. Diese Daten werden benutzt, um Schlüsse zu ziehen auf die relativen Mengen beider Isomeren, welche bei der Nitrierung mit absoluter HNO_3 bei 0° und bei — 30° entstehen.

Digitized by Google

Bei 0° entstehen:	bei — 30° entstehen:	
11,4%	11,5%	der S. (1,3,2)
88,6%	88,5%	der S. (1,3,6).

Aus diesen Verss. zieht Vf. den allgemeinen Schluſs, daſs der dirigierende Einfluſs, welchen jede allein im Ring befindliche Gruppe ausübt, durch den Hinzutritt einer zweiten Gruppe verändert wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 188—203. 16/9. [Mai.] Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

E. Bandrowski, *Über die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Brombenzol.* Nach den Verss. früherer Forscher und denjenigen von COSTE und PARRY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 788; C. **96**. I. 1162) entsteht bei der Einw. von Salpetersäure vom D. 1,5 auf Brombenzol nebeneinander in einem gewissen Verhältnis p- u. o-Bromnitrobenzol, die sich durch Umkrystallisieren aus 50%igem A. trennen lassen. Vf. findet nun, daſs daneben stets Bromdinitrobenzol entsteht. Das rohe o-Bromnitrobenzol reagiert nämlich mit p-Phenylendiamin unter B. eines roten, krystallinischen Körpers, während reines Bromnitrobenzol überhaupt nicht reagiert. Der rote Körper läſst sich durch Auskochen mit verd. Salzsäure in zwei Bestandteile zerlegen. Der l. Teil ist das schon bekannte Dinitrophenylamidodiphenylamin vom F. 177° (NIETZKI, ERNST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1852). Der unl. Teil erweist sich als *Tetranitrodiphenyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[NHC_6H_3(NO_2)_2]_2$. Es stellt dunkelrote, hoch schm. Krystalle dar, die unl. in den meisten Solvenzien u. SS. sind und sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren lassen. Da beide Körper auch aus p-Phenylendiamin mit reinem *1,2,4-Bromdinitrobenzol* entstehen, ist die Ggw. des letzteren im rohen o-Bromnitrobenzol bewiesen. Reines o-Bromnitrobenzol erhält man aus dem Rohprod. entweder durch Wasserdampfdest. in den ersten Anteilen, oder indem man durch Erwärmen mit Benzidin u. A. auf dem Wasserbade das Dinitroprod. in Form des unl. Dinitrophenylbenzidins abscheidet. Die Angabe von SCHÖPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 904; C. **89**. I. 575), daſs o-Bromnitrobenzol in weingeistiger Lsg. bei Wasserbadtemperatur auf Benzidin unter B. von Dinitrodiphenylbenzidin reagiert, ist falsch. Beide Verbb. wirken überhaupt nicht aufeinander ein. Das verwendete o-Bromnitrobenzol war also unrein, u. der entstandene Körper ist trotz der richtigen Analysenresultate das eben schon erwähnte Dinitrophenylbenzidin. (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie **1900**. 193—98. 7/5. Sep. vom Vf.) POSNER.

Walther Löb, *Studien über elektrolytische Reduktionen.* Der Vf. schickt zunächst einige Bemerkungen voraus über die Umstände, unter denen die von HABER (Z. physik. Ch. **32**. 193; C. **1900**. I. 578) für die Reduktion des Nitrobenzols bestehende Proportionalität zwischen Potential u. Stromstärke stattfindet. Abweichungen werden sich immer da ergeben, wo unabhängig von der Elektrolyse Vorgänge eintreten, die Stoffe liefern, welche mit den zu reduzierenden Stoffen reagieren. Die Versuchsanordnung ermöglichte, die Stromausbeute in der Elektrolysierzelle zu verfolgen durch Messung des an einer Quecksilberkathode entwickelten Wasserstoffs und Bestimmung der Menge des in alkalischen Lsgg. gebildeten Amalgams. Zur Durchmischung dient die bereits (S. 801) beschriebene Rührvorrichtung. Die Reihenfolge der Metalle nach der Vollständigkeit der Stromausbeute unter kräftiger Rührung bei der Reduktion von Azobenzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lsg. ist: Hg-, Pb-, Ni-Blech, Ni-Drahtnetz, Cu-, Zn-, Fe-, Messing.

Ohne auf die Vorstellungen des Vf.'s über die Einzelheiten der Vorgänge einzugehen, ist über die bei 20° gewonnenen Ergebnisse zu sagen, daſs bei Abwesenheit eines Depolarisators Amalgambildung und bei bestimmten Werten der Konzentration des Amalgams und der Konzentration des $Na^{\cdot}$-Ions sichtbare Entw. von Wasserstoff eintritt. Bei Nitrobenzol wird bei nicht zu kleinen Konzentrationen desselben prak-

Digitized by Google

tisch vollständige Ausnutzung des Stromes erreicht, ohne B. von Amalgam. Azo- und Azoxybenzol sind weniger wirksam, und es treten dann Nebenerscheinungen auf. Auch in saurer Lsg. verhalten sich beide Stoffe in entsprechender Weise, doch gelingt es bei lebhafter Rührung, eine sichtbare Entw. von Wasserstoff zu vermeiden. Aus den Beobachtungen über die Wechselwirkung zwischen Natriumamalgam und Lsgg. von Nitrobenzol in A. u. Bzl. schliefst der Vf., dafs das Natrium in alkal. Lsg. die Reduktionsarbeit besorgt. Die chemischen Ergebnisse seiner Versuche mit Quecksilberkathoden fast der Vf. durch Angabe der Bedingungen zusammen, bei deren Einhaltung die Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol und Benzidin, resp. zu Azoxybenzol und die des letzteren zu Benzidin in vorteilhafter Weise gelingt.

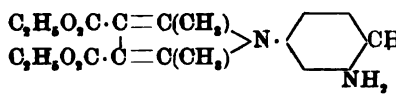
In einem Anhang geht der Vf. noch auf einige Meinungsverschiedenheiten, die zwischen ihm und HABER besonders über die Reihenfolge der Reduktionsstufen des Nitrobenzols bestehen, ein. (Z. physik. Ch. **34**. 641—68. 18/9. [20/6.] Bonn.) BÖTTGER.

Karl Elbs, *Verfahren der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung.* Es läfst sich der Verlauf der Reduktion in allen Fällen mit Hilfe des von HABER u. SCHMIDT (Z. physik. Ch. **32**. 271; C. **1900**. I. 591) aufgestellten Schemas deuten. Die Unterschiede in der qualitativen und quantitativen Zus. des Reaktionsprod. bei den einzelnen Mononitrokörpern sind dadurch zu erklären, dafs der Gang der Rk. ein verschiedener wird, je nachdem bei den einzelnen Zwischenprodd. die verschiedenen rein chemischen Umsetzungen oder die elektrochemische Reduktion schneller erfolgen. *Nitrobenzol* und seine Homologen liefern Azokörper; Amine treten gar nicht oder nur in Spuren auf. Belege liefert die Reduktion von Nitrobenzol, o-, m- und p-Nitrotoluol, p-Nitro-o-xylol, p-Nitro-m-xylol, o-Nitrobenzylanilin, p-Nitrobenzylanilin, Nitrotolylaminophenylmethan, m-Nitroleukomalachitgrün, o-Nitrodiphenyl und p-Nitrodiphenyl. *Halogenisierte Nitrobenzole* u. ihre Homologen liefern Azokörper. Hierbei treten gelentlich Komplikationen dadurch ein, dafs die alkalische Kathodenfl. das durch die Nitrogruppe beweglich gemachte Halogen oder die durch mehrere Halogenatome beweglich gemachte Nitrogruppe angreift. Untersucht wurde die Reduktion von o-, m- und p-Chlornitrobenzol, p-Dichlornitrobenzol, o-, m- und p-Bromnitrobenzol, m- und p-Jodnitrobenzol und o-Chlor-m-nitrotoluol und o-Chlor-p-nitrotoluol und p-Chlor-o und m-nitrotoluol. *Nitrobenzol-m-sulfonsäure* und ihre Homologen liefern Azokörper; ähnliches scheint bei Nitro-o- und p-sulfonsäuren einzutreten. Belege liefert die Reduktion von Nitrobenzol-m-sulfonsäure und von o- und p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure. *Nitrobenzolcarbonsäuren* liefern Azokörper. Das geht hervor aus dem Verhalten von o-, m- und p-Nitrobenzoësäure und von α- und β-Nitrophtalsäure. *m- und p-Nitrosäurenitrile* liefern Azokörper je nach den Versuchsbedingungen mit oder ohne teilweise Verseifung. Es ergiebt sich dies aus dem Verhalten von m- u. p-Nitrobenzonitril. *m-Nitroanilin* und seine Homologen m-Nitro-p- und o-toluidin liefern Azokörper, während *o-* u. *p-Nitroanilin* u. ihre Homologen o-Nitro-p-toluidin und p-Nitro-o-toluidin Diamine liefern. Dieselbe Regel gilt für die von den drei Nitranilinen sich ableitenden sekundären und tertiären Amine m-Nitromethylanilin, m-Nitrodimethylanilin, m-Nitrodimethyl-o-toluidin, p-Nitrodimethylanilin u. p-Nitrodiphenylanilin. *Acylierte Nitroaniline* u. ihre Homologen liefern Azokörper, welche Stellung auch die Nitrogruppe zur acylierten Amidogruppe einnimmt. Es mufs aber die Kathodenflüssigkeit während der Reduktion annähernd neutral erhalten werden, da sonst die Säureamide, sobald erhebliche Alkalität eintritt, verseift werden. Beispiele sind p-Nitroacetanilid, p-Nitroacetyldiphenylamin und Benzoyl-p-nitrodiphenylamin. *o-* und *p-Nitrophenol* liefern die Aminophenole. *Nitrophenoläther* liefern bei jeder Stellung der Nitrogruppe Azokörper. Dies wurde gezeigt am o- und p-Nitroanisol, am o- u. p-Nitrophenetol u. am α-Nitro-β-naphtyläthyläther. (Z. f. Elektrochemie **7**. 133—38. 141—46. 20/9. u. 27/9. Gieſsen.) BODLÄNDER.

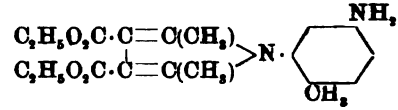
Digitized by Google

Carl Bülow, *Über die Basizitätsdifferenz der beiden Aminogruppen substituierter Diamine.* I. *m-Toluylendiamin.* Während es a priori als sicher gelten durfte, daſs die beiden Aminogruppen im o-, m- und p-Phenylendiamin gleich starke Basizität besitzen, stand andererseits zu erwarten, daſs durch den Eintritt von Substituenten in den Benzolkern die basischen Eigenschaften der einen oder anderen Aminogruppe beeinfluſst werden würden. Beobachtungen in dieser Richtung sind bisher nur wenige gemacht. Der Vf. studierte deshalb eingehender die Rk. zwischen m-Toluylendiamin u. Diacetbernsteinsäureester, $C_2H_5O_2C\cdot CH(COCH_3)\cdot CH(COCH_3)\cdot CO_2C_2H_5$, die, falls beide Aminogruppen der Base gleich stark wären (und sich keine stereochemischen Einflüsse geltend machten), zu einem Gemisch der beiden Pyrrolderivate I. und II.

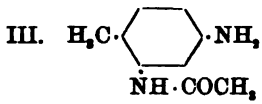
I.

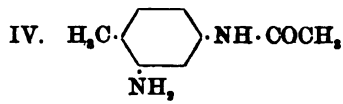


II.



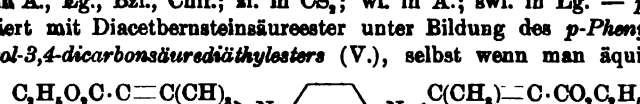
führen sollte. Die Kondensation, welche KNORR (LIEBIG's Ann. **236**. 303) bereits ausgeführt, und der Vf. wiederholt hat, ergab ein einheitliches Prod., aus welchem eine bei 120—121° schm. Acetylverb. erhältlich war. Mit dieser Acetylverb. muſste nun eines der beiden Isomeren identisch sein, die aus Diacetbernsteinsäureester und den beiden isomeren Monoacetyl-m-toluylendiaminen III. und IV. darstellbar sind.

III. 

IV. 

Der Vers. entschied, daſs die Substanz aus dem o-Acetyl-m-toluylendiamin (III.) mit dem Acetylierungsprod. der KNORR'schen Base identisch ist, welche mithin die Formel I. besitzen muſs. Hierdurch ist bewiesen, daſs die zum Methyl p-ständige Aminogruppe des m-Toluylendiamins die reaktionsfähigere, also auch die stärker basische ist.

Die Kondensation wurde bewerkstelligt durch fünfstündiges Kochen von 5 g Diacetbernsteinsäureester, 3,2 g Acetyl-m-toluylendiamin, 40 ccm Eg. und 20 ccm W. — *1-p-Methyl-m-acetaminophenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{21}H_{26}O_5N_2$, aus o-Acetyl-m-toluylendiamin; Nadeln aus A. + W.; F. 120—121°; all. in A., Eg., Bzl., Chlf.; zl. in CS_2, schwerer in Ä.; swl. in Lg.; wird aus der Lsg. in konz. Salzsäure durch W. gefällt. — *1-o-Methyl-m'-acetaminophenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{21}H_{26}O_5N_2$, aus p-Acetyl-m-toluylendiamin; F. 160°; ll. in A., Eg., Bzl., Chlf.; zl. in CS_2; wl. in Ä.; swl. in Lg. — *p-Phenylendiamin* reagiert mit Diacetbernsteinsäureester unter Bildung des *p-Phenylendis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylesters* (V.), selbst wenn man äquimolekulare

V. 

Mengen der Reaktive anwendet. Schuppen aus verd. A.; F. 172—173°; ll. in A., Eg., Bzl.; l. in Ä., CS_2; wl. in Lg.; wird aus der Lsg. in konzentrierter Salzsäure durch W. gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2364—70. 1/10. [3/8.] Chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Alfred Tingle, *Eine neue Synthese sekundärer Amine.* Vf. hat kürzlich mitgeteilt, daſs beim Kochen von Salicylsäuremethylester mit Anilin als Hauptprodd. Methylanilin u. Phenol auftreten (s. S. 563). Er prüft nun die Anwendbarkeit dieser Rk. zur Darst. von sekundären Aminen. Es zeigt sich, daſs die Rk. mit anderen

Digitized by Google

Estern der Salicylsäure nicht so glatt verläuft. Dagegen kann man durch Einleiten von trockenem Ammoniak in sd. Salicylsäuremethylester Dimethylamin darstellen, das mit dem überschüssigen Ammoniak entweicht, in W. absorbiert wird und nach dem Ansäuern u. Eindampfen mit absol. A. vom Salmiak getrennt wird. Primäres oder sekundäres Amin wurden nicht beobachtet. *Salicylsäureisoamylester* läßt sich durch dreistündiges Kochen von 50 g Salicylsäure, 100 ccm Amylalkohol und 15 ccm konz. Schwefelsäure bequem gewinnen. (Amer. Chem. J. **24**. 276—81. Chem. Lab. Univ. of Wisconsin. Madison.) POSNER.

O. Hauser und **L. Vanino**, *Über Doppelsalze des Wismutchlorids mit einigen organischen Basen.* Die meist schön krystallisierten u. zum Teil swl. Verbb. erhält man durch Auflösen von Wismutoxyd und dem Chlorhydrat der Basen in alkoh. Salzsäure. *Wismutanilinchlorid*, $BiCl_3 \cdot 3C_6H_7N \cdot HCl$. Etwas hygroskopische Nadeln aus A., die sich nach einiger Zeit dunkel färben. — *Wismut-p-toluidinchlorid*, $BiCl_3 \cdot 3C_7H_9N \cdot HCl$. Große, etwas hygroskopische Krystalle; sll. in A.; verd. A. zers. unter B. von $BiOCl_3$. — Das analoge *o-Toluidinsalz* krystallisiert in Nädelchen. — *Wismutpyridinchlorid*, $BiCl_3 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl$. In A. und alkoh. Salzsäure swl., in k. W. u. k. verd. Salzsäure ganz unl. Krystallpulver, das unzers. schm. u. unter geringer Zers. sublimiert. Dieses Doppelsalz ist vielleicht zur analytischen Fällung und Trennung des Bi verwendbar. — Das mikrokrystallinische *Wismutchinolinchlorid*, $BiCl_3 \cdot 2C_9H_7N \cdot HCl$, ist etwas leichter l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2271—72. 1/10. [9/7.] Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

F. D. Chattaway u. **K. J. P. Orton**, *Notizen über einige Aniline und Anilide.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3635; C. **1900**. I. 289.) *o-Chlorformanilid*, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHO$. Dargestellt durch mehrstündiges Kochen von o-Chloranilin mit 90%iger Ameisensäure; Plättchen aus Lg.; F. 77°; ll., außer in W., Lg. — *o-Chlorbenzanilid*, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot COC_6H_5$, aus o-Chloranilin nach SCHOTTEN-BAUMANN; Nadeln aus verd. A.; F. 99°; ll., außer in W., Lg. — *o-Bromformanilid*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO$. F. 87°. — *3,5-Dibromformanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CHO$, aus 3,5-Dibromanilin und 90%ig. Ameisensäure; Nadeln aus A.; F. 100°; ll., außer in Lg. — *3,5-Dibromacetanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot COCH_3$, aus 3,5-Dibromanilin und Acetanhydrid in heftiger Rk.; Nadeln aus A.; F. 231°; mäßig l. in A., Eg.; wl. in Chlf., Bzl. — *3,5-Dibrombenzanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, aus 3,5-Dibromanilin nach SCHOTTEN-BAUMANN; Prismen aus A.; F. 169°; zl. in Eg., A. — *2-Brom-4-chloranilin*, $C_6H_3BrCl \cdot NH_2$, entsteht durch Hydrolyse seiner Acetylverb. mit Schwefelsäure in Ggw. von A.; seidenglänzende Nadeln aus Lg.; F. 69°; Kp_{30}. 127°. — Die *Acetylverbindung*, $C_6H_3BrCl \cdot NH \cdot COCH_3$, bildet sich aus Acetylbromamino-4-chlorbenzol, $C_6H_4Cl \cdot NBr \cdot COCH_3$, durch intramolekulare Umlagerung; würfelähnliche Rhomben aus wenig A.; F. 137°; ll. in Chlf., Bzl., Eg. — *2-Chlor-4-bromacetanilid*, $C_8H_7ONClBr$, aus Acetylchloramino-4-brombenzol, ist der isomeren Verb. sehr ähnlich, doch viel weniger l. u. schm. bei 151°; ergab durch Hydrolyse *2-Chlor-4-bromanilin*, C_6H_5NClBr, vom F. 73° [FITTIG und BÜCHNER (LIEBIG's Ann. **188**. 14): 69,5°]. — *2-Brom-4-nitroacetanilid*, $NO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot COCH_3$, aus 2-Brom-4-nitranilin und Acetylchlorid in Eg. bei 130°; gelbe, vierseitige Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 129°. — *2,6-Dibrom-4-nitracetanilid*, $C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot NH \cdot COCH_3$, aus 2,6-Dibrom-4-nitranilin und Acetylchlorid in Eg. bei 130°; gelbliche, durchsichtige Prismen; F. 234°; in k. Solvenzien swl. — Das von NOELTING, GRANDMOUGIN u. MICHEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3337; C. **93**. I. 86) als Monoacetylderivat beschriebene Prod., hat sich als *Diacetylverbindung*, $C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot N(COCH_3)_2$, erwiesen u. ließ sich am besten durch mehrstündiges Erhitzen der Base mit Acetanhydrid darstellen; Nadeln oder Prismen aus A.; F. 135°; sll. in Chlf., Bzl., Eg.; zwl. in k. A. — *2,6-Dichlor-4-nitro-diacetanilid*, $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2$, wie die Chlorverb. erhalten; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 140°;

Digitized by Google

ll. — *3,5-Dibrom-o-acettoluid*, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot COCH_3$ (vergl. S. 469), kann auch aus 3,5-Dibrom-o-toluidin u. Acetylchlorid bereitet werden; Nadeln aus Lg.; F. 205°; ll. — *4-Brom-1-formnaphtalid*, $C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CHO$, bildete sich, als α-Formnaphtalid mit einer schwach alkal. Lsg. von K-Hypobromit bei 0° behandelt u. das Prod. aus Chlf. oder Bzl. umkrystallisiert wurde; Nadeln; F. 172°; die Hydrolyse ergab *4-Brom-1-naphtylamin*, $C_{10}H_6Br \cdot NH_2$, vom F. 102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2396—2400. 1/10. [1/8.] Chem. Lab. d. St. Bartholomew's Hospital. London.) STELZNER.

E. Bandrowski, *Über die Einwirkung von Bromnitrobenzolen auf p-Phenylendiamin.* Von den drei Bromnitrobenzolen reagieren nur die o- und die p-Verb. auf p-Phenylendiamin. Auch diese reagieren nur ziemlich träge, u. es werden nur Nitrophenyl-p-phenylendiamin, nicht aber Dinitrodiphenyl-p-phenylendiamin gebildet. p-Phenylendiamin, p-Bromnitrobenzol und Natriumacetat werden im mol. Verhältnis 2 : 1 : 1 (soll wohl heifsen 1 : 2 : 1. D. Ref.) verrieben u. zu je 20 g mit 10 ccm A. im Rohr 8—10 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Das Prod. wird abgedampft und der Rückstand im SOXHLET-App. vollkommen mit Ä. extrahiert. Der Ä. liefert Krystalle, die zur Reinigung in h. W. gewaschen und in sd., stark verd. Salzsäure gel. werden. Aus der Lsg. erhält man das Chlorhydrat des *p-Nitro-p-amidodiphenylamins*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$. Gewundene gelbe Krystalle, welche schon an der Luft, schneller beim Kochen mit W. Salzsäure verlieren. Ammoniak liefert daraus die freie Base. Pfirsichblutrote, metallglänzende, irisierende Krystalle, F. 211—212°, wl. in den gewöhnlichen Solvenzien. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht *Acetyl-p-nitro-p-amidodiphenyldiamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$. Gelbe Krystalle aus A., F. 22°. Beim Erwärmen der Base mit je einem Molekül Jodäthyl und Kaliumhydrat in alkoh. Lsg. entsteht *p-Nitro-p-äthylamidodiphenylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4NHC_2H_5$. Dunkelrote Krystalle vom F. 146—149°. *Benzyliden-p-nitro-p-amidodiphenylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CHC_6H_5$, entsteht aus der Base mit Benzaldehyd. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 219°, zwl. in A. In salzsaurer Lsg. mit Zinn entsteht *Di-p-diamidodiphenylamin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Als Nebenprod. der Einw. von p-Bromnitrobenzol auf Phenylendiamin entsteht *Di-p-dibromazobenzol*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (blätterige Krystalle aus A., F. 205°), und einige andere Prodd., die nicht näher untersucht wurden.

Bei analoger Behandlung von o-Bromnitrobenzol entsteht: *o-Nitro-p-amidodiphenylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4NH_2$. Fast schwarze, metallisch glänzende Spiefse vom F. 105—106°, zll. in h. A. Bildet mit SS. orangegelbe, gut krystallisierende Salze. Das Chlorhydrat krystallisiert in zu Drusen vereinigten Nadeln. Mit Essigsäureanhydrid entsteht *Acetyl-o-nitro-p-amidodiphenylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4NH \cdot COCH_3$. Dunkelrote Blättchen aus A., F. 135—136°. Benzaldehyd liefert *Benzyliden-o-nitro-p-amidodiphenylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CH \cdot C_6H_5$. Dunkelrote Krystalle vom F. 98—99°. Bei der Reduktion entsteht *o-p-Diamidodiphenylamin*, doch läfst sich dasselbe nicht isolieren. (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie **1900**. 186—93. 7/5. Sep. vom Vf.) POSNER.

Henry L. Wheeler und **Treat B. Johnson**, *Über das Verhalten von Acylsulfcarbaminsäureestern zu Alkyljodiden und Aminen: Benzoylimidothiokohlensäureester, acyklische Benzoylpseudoharnstoffe und Benzoylharnstoffe.* Die Acylsulfcarbaminsäureester werden durch Vereinigung von Acylrhodaniden mit Alkoholen dargestellt.

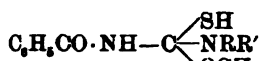
$$RCO{-}NCS + HOCH_3 = RCO{-}NH \cdot CSOCH_3.$$

Sie zeigen wenig Neigung, sich bei Ggw. von Jodalkylen umzulagern. Eine solche Umlagerung fand nur statt bei den Acetyl- und Benzoylmethylestern:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NHCS \cdot OCH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot NHCO{-}SCH_3.$$

Digitized by Google

Während nach früheren Erfahrungen Sulfcarbaminsäureester positiver Natur (WHEELER u. BARNES, Amer. Chem. J. **22**. 141; C. **99**. II. 618) leicht mit Alkylhaloiden reagieren, gegen organische Basen aber indifferent sind, zeigen die negativen Benzoylsulfcarbaminsäureester die Eigenschaft, 1 Mol. primärer oder sekundärer Basen zu addieren. Das entstehende Produkt hat wahrscheinlich nebenstehende Struktur.



Die Vff. untersuchen ferner die durch Einw. von Alkyljodiden auf die Alkalisalze der Benzoylsulfcarbaminsäureester entstehenden Benzoylamidothiokohlensäureester, von denen bisher erst einer bekannt war. Dieselben reagieren leicht mit organischen Basen und liefern Ester der Acylpseudoharnstoffe:

Die Benzoylpseudoharnstoffester liefern leicht mit Salzsäure die entsprechenden Acylharnstoffe. Die Acylsulfcarbaminsäureester reagieren ferner mit Phenylhydrazin. Es entstehen aber keine Pseudoharnstoff- oder Pseudosemicarbazidester, sondern ringförmige Verbb., und zwar Alkyloxytriazole:

Experimenteller Teil: *Acetylsulfcarbaminsäuremethylester*, $CH_3CO \cdot NHCS \cdot OCH_3$. Man kocht Acetylchlorid in Bzl.-Lsg. mit einem Überschufs von Bleisulfocyanid (oder Kaliumsulfocyanid unter Druck von 900 mm Quecksilber), fügt Methylalkohol zu u. kocht noch $^1/_2$ Stunde, oder man erwärmt Sulfcarbaminsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Krystalle aus PAe., F. 79—80°, ll. in W., A., Bzl., Chlf. Wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd entschwefelt. Läfst man 4 g der Verb. mit Jodmethyl im Rohr drei Wochen bei 40—45° stehen, so wird sie umgelagert zu *Acetylthiocarbaminsäuremethylester*, $CH_3CO \cdot NH \cdot COSCH_3$. Nadeln aus Bzl., F. 145,5—146°, unl. in k. W., ll. in h. W. und A. Wird mit Quecksilberoxyd nicht entschwefelt. — *Acetylsulfcarbaminsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$, wird analog dem Methylester dargestellt; wl. in W., ll. in A. und Bzl. Prismen aus W. F. 100—101°. Liefs sich nicht in den entsprechenden Thiocarbaminsäureester umlagern. — *Benzoylsulfcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CS \cdot OCH_3$. Benzoylchlorid wird in Toluollsg. und Rhodankalium gekocht und dann mit Methylalkohol erwärmt. Nadeln aus verd. A. F. 97°. Liefert bei sechsstündigem Erhitzen mit Jodmethyl auf 80—90° *Benzoylthiocarbaminsäuremethylester*, $C_6H_5CO \cdot NHCO \cdot SCH_3$. Prismen aus A. F. 152—153°. — *Benzoylsulfcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 73—74°. Lagert sich nicht mit Jodmethyl um. Er hat die angegebene Struktur, da er durch Quecksilberoxyd entschwefelt wird, nicht die in „BEILSTEIN's Handbuch" verzeichnete: $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot SC_2H_5$. — *Benzoylcarbaminthioglykolsäure*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot SCH_2 \cdot COOH$, entsteht, wenn man molekulare Mengen Benzoylsulfcarbaminsäuremethylester und Chloressigsäure 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 169—170°. Giebt mit Ammoniak in alkoh. Lsg. — *Benzoylharnstoff*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Platten vom F. 214—215°, l. in h. W. — *Dibenzoylsulfcarbaminsäuremethylester*, $(C_6H_5CO)_2 \cdot NCS \cdot OCH_3$. Benzoylsulfcarbaminsaures Natrium (aus dem Methylester in methylalkoh. Lsg. mit Natriummethylat und Fällen mit Ä. als sandiges Pulver erhalten) wird in Bzl. suspendiert und 6 Stunden mit der berechneten Menge Benzoesäureanhydrid gekocht. Farblose Platten aus PAe. F. 81—82°. Liefert mit Phenylhydrazin nur Benzoylphenylhydrazin. Das obenerwähnte Natriumsalz reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid. — *Thiocarbamin-*

Digitized by Google

säuremethylenester, $H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht, wenn man Xanthogenamid 5 Stunden auf dem Wasserbad mit Methylenjodid erwärmt. Krystalle aus W. F. 168—170°. — *Thiocarbaminsäureäthylenester*, $H_2NCOSCH_2—CH_2SCONH_2$, entsteht analog. Es hat den F. 231—232°. — *Thiocarbaminsäuretrimethylenester*, $H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. Platten aus h. W. F. 177—179°; sll. in A., wl. in Benzol.

Löst man 5 g Benzoylsulfcarbaminsäureäthylester in alkoh. Ammoniak, läßt 3 Tage stehen und gießt nach dem Abdestillieren des A. in verd. Kalilauge, so erhält man: *Benzoyläthylpseudoharnstoff*, $C_6H_5CO \cdot N{=}C{<}^{NH_2}_{OC_2H_5}$. Lange Prismen aus PAe. F. 74—75°. Chloroaurat, $C_{10}H_{12}N_2O_2Cl_4Au$. Gelbe Nadeln, wl. in W. F. ca. 140°. Wendet man an Stelle von Ammoniak Diäthylamin an, so erhält man ein Öl, das wahrscheinlich die *Verbindung* $C_6H_5CONHCS \cdot OCH_2 \cdot HN(C_2H_5)_2$ darstellt. Diisobutylamin liefert ein ähnliches Öl, aus dem mit Salzsäure unter Abspaltung von Äthylchlorid *Benzoyldiisobutylthioharnstoff*, $C_6H_5CONH \cdot CS \cdot N(C_4H_9)_2$, entsteht. Farblose Prismen aus A. F. 130—132°. Mit Diisoamylamin entsteht die *Verbindung* $C_6H_5CONH \cdot CS \cdot OCH_2 \cdot HN(C_5H_{11})_2$, die erstarrt, sich aber nicht umkrystallisieren läßt. Benzylamin liefert: *Benzoylbenzylharnstoff*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2C_6H_5$. Prismen aus A., vom F. 89°. Anilin: *Benzoylphenylharnstoff*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, vom F. 202—203°. p-Toluidin: *Benzoyl-p-tolylharnstoff*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_4CH_3$, vom F. 80—81°. 2-4-Dimethylanilin: *Benzoyl-m-xylylharnstoff*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_3(CH_3)_2$, vom F. 215—217°. p-Anisidin: *Benzoyl-p-methoxyphenylharnstoff*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_4OCH_3$. Farblose Prismen, vom F. 216—218°. α-Naphtylamin: *Benzoyl-α-naphtylharnstoff*, $C_6H_5CONH \cdot CONHC_{10}H_7$. Prismen, vom F. 165—166°. β-Naphtylamin: *Benzoyl-β-naphtalid*, vom F. 156°. Diphenylamin: nichts. o-Phenylendiamin: *Dibenzoylphenylendiharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CONH \cdot CONHC_6H_4 \cdot NHCONHCOC_6H_5$. Krystalle, vom F. 235°. Phenylhydrazin: *1-5-Dephenyl-3-äthoxytriazol*, $C_{15}H_{13}N_3O$. Nadeln, vom F. 85—86°, das beim Kochen mit Salzsäure in 1-5-Diphenyl-3-triazolon übergeht. Entsprechend giebt Acetylsulfcarbaminsäureäthylester mit Phenylhydrazin: *1-Phenyl-5-methyl-3-äthoxytriazol*, $C_{11}H_{13}N_3O$. Prismen, vom F. 49—50°, aus PAe., sll. in A. und Bzl.

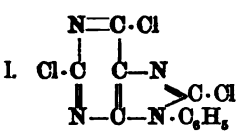
Benzoylimidothiokohlensäurediäthylester, $C_6H_5CON{=}C{<}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$, entsteht aus dem Kaliumsalz des Benzoylsulfcarbaminsäureesters mit Jodäthyl in alkoh. Suspension bei 12stündigem Stehen ohne Erwärmung u. wird durch W. gefällt. Öl vom Kp_{19}. 209—212°. — *Benzoylimidothiokohlensäuredimethylester*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{SCH_3}_{SCH_3}$, entsteht analog mit Jodmethyl aus dem Kaliumsalz des Benzoylsulfcarbaminsäuremethylesters. Öl. — *Benzoylimidokohlensäuremethylthioäthylester*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{SC_2H_5}_{OCH_3}$, entsteht analog. Kp_{20}. 210°. — *Benzoylimidokohlensäuremethylthioisopropylester*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{SC_3H_7}_{OCH_3}$, entsteht aus dem Methylestersalz mit Isopropyljodid. Er giebt mit Salzsäure *Benzoylthiocarbaminsäureisopropylester*, $C_6H_5CONHCOSC_3H_7$. Farblose Prismen aus A. F. 136—137°. *Benzoylimidokohlensäuremethylthioisobutylester*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{SC_4H_9}_{OCH_3}$. Öl, das mit Salzsäure: *Benzoylthiocarbaminsäureisobutylester*, $C_6H_5CONHCOSC_4H_9$, liefert. Dünne Platten aus verd. A., F. 115—117°, unlösl. in Wasser, ll. in Benzol. — *Benzoylimidokohlensäuremethylthioisoamylester*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{SC_5H_{11}}_{OCH_3}$. Öl. Liefert mit Salzsäure nicht den Isoamyl-, sondern den Methylester der Benzoylthiocarbaminsäure.

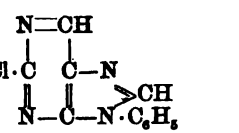
Benzoylimidokohlensäuremethylthioäthylester liefert mit alkoholischem Ammoniak

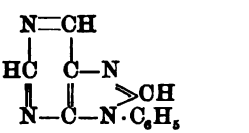
Digitized by Google

Benzoylpseudomethylharnstoff, $C_6H_5CO\cdot N{=}C{<}^{NH_2}_{OCH_3}$. F. 77°. Giebt mit Salzsäure Benzoylharnstoff. — *Benzoylpseudomethyläthylharnstoff*, $C_6H_5CO\cdot N{=}C{<}^{NHC_2H_5}_{OCH_3}$, entsteht analog mit Äthylamin. Öl, das mit Salzsäure Benzoyläthylharnstoff vom F. 114—114,5° giebt. — *Benzoylpseudomethylisobutylharnstoff*, $C_6H_5CO\cdot N{=}C{<}^{NHC_4H_9}_{OCH_3}$, entsteht mit Isobutylamin u. giebt mit Salzsäure *Benzoylisobutylharnstoff*, $C_6H_5CONH\cdot CO\cdot NHC_4H_9$. Prismen aus A. F. 115°. Mit Anilin entsteht analog *Benzoylpseudomethylphenylharnstoff*, $C_6H_5CO\cdot N{=}C{<}^{NHC_6H_5}_{OCH_3}$, (Öl, nicht unzers. destillierbar), und *Benzoylpseudoäthylphenylharnstoff*, $C_6H_5CO\cdot N{=}C{<}^{NHC_6H_5}_{OC_2H_5}$. m-Chloranilin liefert *Benzoylpseudomethyl-m-chlorphenylharnstoff*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{NHC_6H_4Cl}_{OCH_3}$. Öl. Giebt mit Salzsäure *Benzoyl-m-chlorphenylharnstoff*, $C_6H_5CONH\cdot CONHC_6H_4Cl$. Nadeln aus A. F. ca. 200°. Entsteht auch durch Entschwefelung von *Benzoyl-m-chlorphenylthioharnstoff*, $C_6H_5CONHCS\cdot NHC_6H_4Cl$. Dieser wird aus m-Chloranilin u. Benzoylrhodanid dargestellt und bildet Nadeln aus A. vom F. 125°. Wie oben giebt m-Nitranilin: *Benzoylpseudomethyl-m-nitrophenylharnstoff*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{NHC_6H_4NO_2}_{OCH_3}$, u. dieses mit Salzsäure *Benzoyl-m-nitrophenylharnstoff*, $C_6H_5CONH\cdot CO\cdot NHC_6H_4NO_2$. Nadeln aus A. F. 231—232°, unl. in W. und Chlf., wl. in Bzl. und A. — *Benzoylpseudomethylpseudocumylharnstoff*, $C_6H_5CON{=}C{<}^{NHC_6H_2(CH_3)_3}_{OCH_3}$, entsteht aus Pseudocumidin u. liefert mit Salzsäure *Benzoylpseudocumylharnstoff*, $C_6H_5CONHCONH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln aus Chlf. F. 207°. (Amer. Chem. J. **24**. 189—221. 30/4. New-Haven. Conn. Sheffield. Lab. of Yale University.) POSNER.

Emil Fischer und **W. v. Loeben**, *Über das 9-Phenylpurin*. Erhitzt man das aus der 9-Phenylharnsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1707; C. **1900**. I. 806) mit $POCl_3$ bei 140° entstehende Phenyloxydichlorpurin mit 10 Tln. $POCl_3$ und 2,5 Tln. PCl_5 18 Stdn. im Rohr auf 140°, so wandelt es sich zu 60% in *9-Phenyltrichlorpurin* (I.) um. Krystalle aus Essigester; F. 210—211° (korr.); ll. in h. A., Essigester, konz. Schwefelsäure, Chlf., schwerer in Ä.; swl. in W.; erwärmt man die Lsg. in konz. Schwefelsäure und verdünnt nach 15 Min. mit W., so fällt Phenyloxydichlorpurin aus. — *9-Phenyl-2 (?)-chlorpurin* (II.) entsteht, wenn man 6 g Phenyltrichlorpurin in 2 l sd. 50%ig. A. l., 30 g Zinkstaub hinzufügt und 8 Stdn. kocht, zu etwa 80% der Theorie. Nädelchen aus A. + W.; F. 162—163° (korr.); l. in etwa 600 Teilen sd. W.; ll. in A., Ä., schwerer in PAe., Bzl. — Bei 15—20-stündigem Digerieren der Chlorverb. mit der 15-fachen Menge HJ der D. 1,96 bildet sich das analoge *9-Phenyl-2 (?)-jodpurin*, $C_{11}H_7N_4J$; Nadeln aus A.; F. 165—166° (korr.); l. in ca. 1500 Tln. h. W.; zwl. in k. A. — Bei dreistündigem Kochen des fein gepulverten Phenyljodpurins mit 5 Tln. Zinkstaub und 1500 Tln. W. wird das Jod durch H ersetzt; das entstandene *9-Phenylpurin* (III.) wird durch Sublimation bei





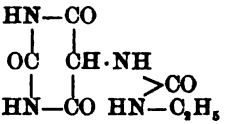


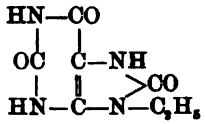
0,5 mm Druck u. Umkrystallisieren aus W. gereinigt. Nadeln; F. 162—163° (korr.); ll. in A., verdd. Mineralsäuren; l. in 86 Tln. sd. W. — Chlorhydrat. Blättchen. — Nitrat. Derbere Krystalle. — Pt-Salz. Gelbliche Nädelchen; swl. in heißem W. —

Digitized by Google

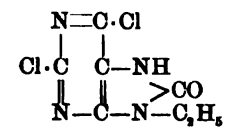
Aurat. Gelbe, verfilzte Nädelchen aus ziemlich viel h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2278—81. 1/10. [23/7.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

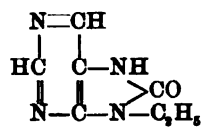
E. Frankland Armstrong, *Über 9-Äthylharnsäure.* Analog wie die 1,3-Diäthylharnsäure von SEMBRITZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1823; C. **97**. II. 735) aus dem Diäthyluramil gewonnen wurde, erhielt der Vf. aus Uramil und Äthylisocyanat zunächst die 9-Äthylpseudoharnsäure, welche sich dann durch Kochen mit Salzsäure in die 9-Äthylharnsäure umwandeln ließs. — Als zu einer stark gekühlten Lsg. von Uramil, $CO<^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}>CH\cdot NH_2$ (10 g), in Normalkali (150 ccm) 8 g Äthylisocyanat in kleinen Portionen zugefügt wurden, färbte sich die Lsg. tief purpurn u. gab durch Übersättigen mit verd. Schwefelsäure einen in Ammoniak fast völlig l. Nd. Aus ihrer ammoniakal. Lsg. ließs sich die *9-Äthylpseudoharnsäure* (I.) als farbloser Nd. fällen, der sich beim Erwärmen oder Aufbewahren rötlich färbte. Die S. krystallisiert aus ca. 750 Tln. sd. W. in biegsamen, in A. und Ä. fast unl. Nädelchen; die neutralen Alkalisalze sind in W. sll., in konzs. Alkalien zwl. — Na-Salz. Dünne Nädelchen. — K-Salz. Prismen mit schief abgeschnittenen Enden. — NH_4-Salz. Zwl. Nädelchen aus W. — Saures K-Salz, $C_7H_9O_4N_4K$. Nadeln aus W. — Durch $^1/_2$-stünd. Kochen mit der 15-fachen Menge Salzsäure der D. 1,19 anhydrisierte sich die Pseudoäthylharnsäure zur *9-Äthylharnsäure* (II.). Unregelmäßige Blättchen oder

I. 

II. 

prismatische Nadeln aus ca. 500 Tln. sd. W., die oberhalb 350° verkohlen; zl. in Eg., konz. Salzsäure; wl. in A.; fast unl. in Ä.; die Alkalisalze sind in W. ll., in konz. Laugen wl. — K-Salz. Mkr. Nadeln. — Na-Salz. Kleine Prismen oder Plättchen. — NH_4-Salz. Nadeln. — Saures K-Salz, $C_7H_7O_3N_4K$. In W. zwl. Nadeln. — Ca-Salz. Nadelbüschel. — Ba-Salz. Nädelchen. — Erhitzt man 3 g der 9-Äthylharnsäure in 45 ccm Normalkali mit 10 g Jodäthyl unter Schütteln 6 Stdn. auf 80—90° und dann noch 2 Stdn. auf 90—100°, so bildet sich eine von der SEMBRITZKI'schen S. verschiedene *Diäthylharnsäure*, $C_9H_{12}O_3N_4$; federartige Nadeln aus ca. 120 Tln. sd. W.; F. gegen 314° unter Zers.; l. in 50 Tln. sd. A.; die neutralen Alkalisalze sind in W. ll., in konz. Laugen wl. — NH_4-Salz. Leicht l. Nadeln. — Durch achtstündiges Schütteln von 4 g 9-Äthylharnsäure mit 20 g $POCl_3$ und 10 g PCl_5 bei 130—140° erhält man zu fast 90% der Theorie das *9-Äthyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (III.); Prismen aus A.; F. 263—266° (korr.); l. in ca. 900 Tln. sd. W.; ll. in verd., zwl. in konz. Alkalien. — Na-Salz. Nadeln. — K-Salz. Dünne Prismen. — NH_4-Salz. Platten oder Nadeln. — Saures K-Salz. Prismen. — Durch HJ der D. 1,95 + Jodphosphonium werden bei 60° beide Chloratome substituiert unter B. eines *9-Äthyl-8-oxyjodpurins*, $C_7H_7ON_4J$; Nadeln aus A.; schm. bei 247—248° (korr.) und zers. sich bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Jod; geht durch 2—3-stündiges Kochen mit Zinkstaub in 60%ig. A. in *9-Äthyl-8-oxypurin* (IV.) über. Prismen

III. 

IV. 

aus W.; F. 250—251° (korr.); l. in 10 Tln. sd. W., viel schwerer l. in A.; ll. in konz. SS. — Chlorhydrat. Nadeln; ll. in W.; wl. in A. — Jodhydrat. Kleine Prismen; viel schwerer l. — Platinat. Rotgelbe Prismen mit schiefer Endfläche aus

Digitized by Google

verd. Salzsäure; wl. in A. — Aurat. Gelbe, dünne Platten und Nadeln aus W. — NH_4-Salz. Nadeln. — K-Salz. Prismen mit abgerundeten Ecken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2308—14. 1/10. [1/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

A. Mouneyrat, *Verwandlung der α-Aminosäuren in Phenylhydantoine.* Die α-Aminosäuren vereinigen sich nach PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 974; C. **94**. I. 988) in alkal. Lsg. mit Phenylisocyanat zu α-Phenylureïdosäuren (Phenylhydantoinsäuren), welche, wie der Vf. gefunden hat, durch Kochen mit 25%ig. Salzsäure leicht zu β-Alkyl-γ-phenylhydantoinen anhydrisierbar sind:

$$R\cdot CH(NH_2)\cdot COOH + CO:N\cdot C_6H_5 = R\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot COOH$$

$$\begin{matrix} R\cdot CH\cdot COOH \\ | \\ NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} (\beta)\ R\cdot CH—CO \\ | \qquad\quad > N\cdot C_6H_5\ (\gamma) + H_2O. \\ (\alpha)\ \ NH—CO \end{matrix}$$

Das so aus Phenylureïdoessigsäure (aus Glykokoll u. Phenylisocyanat) gewonnene *γ-Phenylhydantoin*, $C_9H_8O_2N_2$, krystallisierte aus 50 Tln. W. in Nadeln vom F. 159 bis 160° (korr.; GUARESCHI: 154—155°); ll. in A., Aceton, h. Bzl., konz. Mineralsäuren; wl. in Ä. — *β-Methyl-γ-phenylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus Alanin (vgl. KÜHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2884); Nadeln aus A. + W.; F. 172—173° (korr.). — *α-Phenylureïdobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$. Nadeln aus 50 Tln. W.; F. (korr.) 170° unter Gasentw.; ll. in A., Aceton; wl. in Ä., k. W. — *β-Äthyl-γ-phenylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. F. (korr.) 126—127° unter Zers.; wl. in h. W.; ll. in h. A., Aceton. — *β-Isobutyl-γ-phenylhydantoin*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, aus der Phenylcyanatverb. des Leucins (E. FISCHER, vgl. S. 843); wird aus 25 Tln. A. durch W. krystallin. gefällt. — *α-Phenylureïdohydrozimmtsäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot COOH$, wie die *d*-Verb. (vergl. das vorstehende Ref.) dargestellt, schm. gegen 182° unter Zers. u. geht bei ½-stündigem Kochen mit der 400-fachen Menge Salzsäure der D. 1,124 in *γ-Phenyl-β-benzylhydantoin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, über; Nadeln aus A. + W.; F. 173—174° (korr.); swl. in W.; sll. in h. A., Aceton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2393—96. 1/10. [13/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Angelo Angeli, *Über die Tetrazone.* Piperidin liefert mit Nitrohydroxylaminsäure das Tetrazon $C_5H_{10}:N\cdot N:N\cdot N:C_5H_{10}$. Vf. erörtert die Frage, ob dieses Tetrazon über eine Oxyazoverb. oder durch Einw. des Nitrosyls (NOH), welches ein Spaltungsprod. der Nitrohydroxylaminsäure ist, entsteht. Die Leichtigkeit, mit welcher sich Tetrazone bei dieser Rk. unl. abscheiden, veranlaßt Vf. zu der Meinung, daß in dieser Rk. ein Mittel zum Nachweis sekundärer Amine vorliege. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **9**. II. 180—83. Palermo. Pharm. Lab.) FROMM.

Heinrich Biltz, *Oxydation mit Luftsauerstoff.* Die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd als Nebenprodukt bei langsamen, durch Luftsauerstoff bewirkten Oxydationen hat bisher nur in wenigen Fällen quantitativ verfolgt werden können. Als ein der quantitativen Bearbeitung zugängliches Beispiel beschreibt der Vf. die Oxydation des *3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehydphenylhydrazons* mit Luftsauerstoff in alkalischer Lsg. Es bildet sich hierbei in Analogie mit früheren Beobachtungen *Tetrabromdioxybenzilosazon*, $C_6H_2Br_2(OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_2Br_2(OH)$, (mikrokrystallinisches Pulver; F. 206°; l. in w. Eg. und A.). In den nach Abscheidung des Osazons erhaltenen Mutterlaugen wurde das Wasserstoffsuperoxyd nach verschiedenen Methoden titrimetrisch bestimmt, und es wurde übereinstimmend gefunden, daß sich äquivalente Mengen Osazon und Wasserstoffsuperoxyd gebildet hatten. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß der bei der Rk. stattfindende Gesamtverbrauch an Luftsauerstoff gleich der Summe derjenigen beiden Mengen ist, welche zur Bildung des Osazons und des Wasserstoffsuperoxyds erforderlich sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2295—99. 1/10. [16/7.] Kiel. Univ.-Lab.) PRAGER.

Digitized by Google

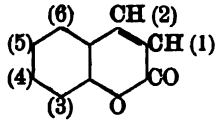
G. S. Fraps, *Die Reinigung des Phloroglucins.* Man löst 11 g käufliches Phloroglucin allmählich in 300 ccm h. Salzsäure vom D. 1,06 und gießt die h. Lsg. in so viel k. Salzsäure von gleicher Stärke, daß das Gesamtvolum 1500 ccm beträgt; dann läßt man einige Tage stehen u. das als Verunreinigung vorhandene Diresorcin auskrystallisieren und filtriert. Die Lsg. kann für die Fällung von Furfurol, zu dessen Bestimmung, direkt benutzt werden. (Amer. Chem. J. **24**. 270—71. North Carolina. Agricultural Experiment. Station.) POSNER.

C. Liebermann und **C. N. Riiber**, *Über die Siede- und Sublimationspunkte einiger Allosäuren. Alloxinmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$, *Allocinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, und *Allofurfurakrylsäure*, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot COOH$, lassen sich, wenn sie völlig rein und frei von Lösungsmitteln sind, im absol. Vakuum des KRAFFT'schen Destillierapp. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2588; **29**. 2240; C. **95**. II. 1031; **96**. II. 858) sublimieren, bezw. destillieren. Hierbei ging nur die Allozimmtsäure als Fl. über, Allocinnamylidenessigsäure schm. und sublimierte dann, während Allofurfurakrylsäure, sowie gewöhnliche *Zimmtsäure*, *Cinnamylidenessigsäure* und *Furfurakrylsäure* direkt sublimierten, wobei das LEIDENFROST'sche Phänomen sehr schön zu beobachten war. — Die Kpp., bezw. Sublimationspunkte der Allosäuren liegen, ebenso wie die FF., erheblich niedriger als bei den gewöhnlichen SS. (vgl. die Tabelle). — Nicht völlig reine Allocinnamylidenessigsäure zerfiel beim Destillieren

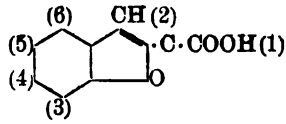
	Angewandte Menge	Sublimations-, bezw. Destillationsdauer	Sublimations-, bezw. Destillationstemperatur	Außentemperatur des Bades
Zimmtsäure	3 g	30 Min.	108°	190°
Alloxinmtsäure . . .	3 g	25 „	95°	200—220°
Cinnamylidenessigsäure	3 g	20 „	145°	225°
Allocinnamylidenessigsäure (resublimiert) .	1 g	10 „	130°	190°
Furfurakrylsäure (resublimiert)	4 g	15 „	112°	195—200°
Allofurfurakrylsäure .	4 g	15 „	95°	190°

im Vakuum teilweise in CO_2 u. *Phenylbutadiën*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$. Letzteres sammelte sich in der Vorlage als stark lichtbrechendes Öl an u. vereinigte sich mit Brom in CS_2 zu einem *Tetrabromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, das aus A. in nicht ganz scharf bei 142° schm. Krystallen anschoß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2400—2. 1/10. [23/7.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

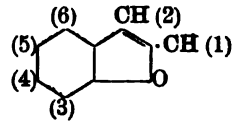
H. Simonis u. **G. Wenzel**, *Über die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben.* (III. Mitteilung.) Da die bisher übliche *Bezeichnung der Cumarinderivate* als α- oder β-Verbb. — je nachdem der Substituent im Cumalin- oder Benzolkern steht — infolge der ebenfalls gebräuchlichen Unterscheidung der beiden C-Atome des Cumalinkerns mittels α und β zu Irrtümern Anlaß geben kann, schlagen die Vff. folgende *Bezifferung* der hierher gehörigen Körper vor:



Cumarin.



Cumarilsäure.



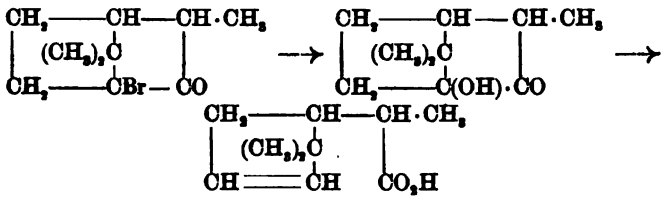
Cumaron.

Außer einer Zusammenstellung der bisher bekannten Bromcumarine, -cumarilsäuren und -cumarone, bringen die Vff. folgende Ergänzungen ihrer beiden früheren

Digitized by Google

Mitteilungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 422. 1961; C. **1900**. I. 603; II. 329). — Das *Dibromid* des aus 3,5-Dibromsalicylaldehyd u. Acetanhydrid erhältlichen *3,5-Dibromcumarins* wird von k. alkoh. Kalilauge in *1,3,5-Tribromcumarin*, $C_9H_3OBr_3$, vom F. 196° übergeführt. — Erhitzt man den *5-Bromsalicylaldehyd*, $HO \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$, 5 Stdn. mit Acetanhydrid + Na-Acetat, so liefert er das *5-Bromcumarin*, $C_9H_5O_2Br$, Krystalle aus A.; F. 160°. — Dieses vereinigt sich bei 10-tägigem Stehen mit Brom in CS_2 zu dem *Dibromid*, $C_9H_5O_2Br_3$; wasserklare, dicke Prismen aus CS_2; leicht zers.; F. unscharf 102—105°; ll.; wird von alkoh. Kali in der Kälte in *1,5-(α)-Dibromcumarin*, $C_9H_4OBr_2$, vom F. 180°, beim Kochen in *5-Bromcumarilsäure*, $C_9H_5O_3Br$, vom F. 252° übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2326—28. 1/10. [31/7.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Hans Czerny, *Über Fenchon*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. untersuchte, ob sich die von WALLACH beobachtete weitgehende Ähnlichkeit zwischen Fenchon und Campher auch bei deren Halogenderivaten wiederfindet. Fenchon wird von Brom weniger leicht angegriffen als Campher. Erst durch Einw. von Brom unter Druck bei 100° wird als Hauptprod. Monobromfenchon, $C_{10}H_{15}OBr$, erhalten. Diese Verb. liefert beim Erwärmen mit alkoh. KOH Fencholensäure, identisch mit der von WALLACH (LIEBIG's Ann. **259**. 330; **269**. 334) dargestellten S. Diesen Übergang erklärt der Vf. unter Annahme der intermediären B. eines unbeständigen Oxyfenchons durch die Formeln:



Unter Hinweis auf die ähnlichen Bildungsweisen der Campholensäure aus Dibromcampher und der Pulegensäure aus Pulegondibromid spricht der Vf. als wahrscheinlich aus, daſs allgemein „diejenigen cyklischen Ketone der Camphergruppe, welche ein der Carbonylgruppe benachbartes tertiäres Bromatom besitzen, durch Einw. von alkohol. Kalium-, bezw. Natriumalkoholat den Ring öffnen, unter B. von ungesättigten SS., u. zwar tritt diese Ringöffnung zwischen der Carbonylgruppe u. dem das Halogen tragenden Kohlenstoffatom ein."

Durch Einw. von Brom auf in Phosphortrichlorid gelöstes Fenchon bei 30—40° erhielt Vf. eine Verb. $C_{10}H_{15}Br_3$, die als Tribromfenchan bezeichnet wird. Der zu Grunde liegende KW-stoff Fenchan lieſs sich aus derselben nicht darstellen, da auch bei langdauerndem Kochen mit Zn + Eg. das Brom aus derselben nur teilweise eliminiert wird unter Entstehung einer Verb. $C_{10}H_{15}Br$; letztere entspricht in ihren Eigenschaften dem Chlorfenchen von GARDNER u. COCKBURN (J. Chem. Soc. London **71**. 1156; **74**. 704).

Bromfenchon, $C_{10}H_{15}OBr$. Öl von schwachem Camphergeruch. Kp_{10}. 131—134°. D^{12}. 1,348. n_D = 1,51013. Dreht im 10-Zentimeterrohr 11,6° nach rechts. Bei 6—7-stündigem Kochen mit Zn + Eg. wird Fenchon regeneriert. — *Fencholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$. Kp_{12}. 151—153°. D^{22}. 1,008. Die S. geht beim Lösen in konz. H_2SO_4 in eine isomere *Verbindung*, $C_{10}H_{16}O_2$, über, welche aus Lg. in Blättchen vom F. 77° krystallisiert und keinen sauren Charakter besitzt. — *Tribromfenchan*, $C_{10}H_{15}Br_3$. Erstarrt in flüssiger Luft zu einer glasartigen M., welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerflieſst. — *Bromfenchen*, $C_{10}H_{15}Br$. Krystalle (aus A.) von campherähnlichem Aussehen u. Geruch. F. 115—116°. Leicht sublimierbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2287—94. 1/10. [26/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

Digitized by Google

Heinrich Walbaum, *Über das Vorkommen von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüten.* Aus der Unters. ergiebt sich, daſs das aus welken sowohl, wie aus frischen Rosenblüten durch Extraktion erhaltene Öl zum gröſsten Teil aus *Phenyläthylalkohol* besteht, während Geraniol, welches den Hauptbestandteil des durch Wasserdampf aus frischen Rosen gewonnenen Öles ausmacht, darin stark zurücktritt. Die Erkennung des Phenyläthylalkohols geschah durch Oxydation zu Phenylacetaldehyd u. Phenylessigsäure, durch Darst. des bei 80° schm. Phenylurethans, sowie durch Vergleich mit synthetisch gewonnenem Phenyläthylalkohol. Beim Kochen des Phenyläthylalkohols mit Ameisensäure (D. 1,20) wird ein Formiat gebildet (Kp_9. 94°. D^{15}. 1,054). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2299—2302. 1/10. [23/7.] Leipzig. Lab. v. SCHIMMEL & Co.)

PRAGER.

Heinrich Walbaum und **Karl Stephan**, *Über das deutsche Rosenöl.* Bisher war im deutschen Rosenöl mit Sicherheit nur Geraniol nachgewiesen worden. Durch die Unters. der Vff. wurden als neu aufgefunden: *Normalnonylaldehyd*, *Citral*, *l-Linalool*, *Phenyläthylalkohol* und *l-Citronellol*. Der Nachweis dieser Verbb. gelang nach folgender Methode. Aus 11 kg deutschen Rosenöls waren die niedriger als Geraniol siedenden Bestandteile abgetrennt worden. Diese wurden durch Vakuumdest. in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die eine (ca. 300 g) bei 13 mm von 55 bis 100°, die andere über 100° überging. Aus der bei 55—100° destillierenden Fraktion wurde zunächst mittels Disulfit Normalnonylaldehyd, $C_9H_{18}O$, abgeschieden (D^{15}. 0,8277. n_D^{16}. = 1,42452). Darauf wurde unter vermindertem Druck fraktioniert und so eine bei 14 mm von 87—93° siedende Hauptfraktion erhalten; aus dieser konnte durch Behandlung mit Natrium und Phtalsäureanhydrid nach TIEMANN und KRÜGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 903) der Halbester des l-Linalools, zunächst noch verunreinigt mit den Halbestern des Geraniols u. Citronellols, erhalten werden; die Reindarst. des l-Linalools geschah nach den Angaben von STEPHAN (J. pr. Chem. II. **60**. 248) durch eine Nachbehandlung mit Phtalsäureanhydrid, wobei nur Geraniol und Citronellol verestert werden.

Aus der bei 14 mm über 100° siedenden Fraktion wurde Citral in Form seiner Disulfitverb. abgetrennt. Nach dessen Entfernung wurde die Fraktion oftmals mit 30%ig. A. ausgeschüttelt; dieser nimmt Phenyläthylalkohol ziemlich leicht auf, während er Geraniol und Citronellol ungelöst läſst. Die Menge des so isolierten Phenyläthylalkohols war gering, doch gelang ein sicherer Nachweis in Form des bei 79—80° schm. Phenylurethans. Um endlich Citronellol nachzuweisen, wurden 150 g einer Rosenölfraktion vom Kp_{10}. 111° zwei Stunden mit dem doppelten Vol. Ameisensäure (D^{20}. 1,22) gekocht. Hierbei wird nur Citronellol in das Formiat verwandelt, die anderen Terpenalkohole aber unter H_2O-Abspaltung in Terpene verwandelt oder ganz zersetzt. Die Rk. verläuft so vollständig, daſs sie zur quantitativen Bestimmung des Citronellols in ätherischen Ölen benutzt werden kann.

Die auffallende Erscheinung, daſs der Phenyläthylalkohol in dem durch Dest. gewonnenen Rosenöl in verschwindender Menge enthalten ist, während er bei den Extraktionsölen den Hauptbestandteil ausmacht, bedarf noch der Aufklärung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2302—8. 1/10. [20/7.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.)

PRAGER.

Peter Klason, *Über das ätherische Öl des Holzes der Tanne (Pinus abies L.).* Bei der Darst. der Sulfitcellulose findet sich bekanntlich am Ende des Kochprozesses in den Dämpfen ein äth. Öl, das bisher ganz allgemein für Terpentinöl angesehen wurde; wie die Analyse u. die Eigenschaften der Substanz jedoch erkennen lieſsen, liegt hier *p-Cymol*, $C_{10}H_{14}$, vor, das von Terpenkohlenwasserstoffen völlig frei ist. Der KW-stoff, für welchen somit eine neue billige Quelle erschlossen ist, gab bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2$[1,4], u. beim Schütteln mit der fünffachen Menge konz. Schwefelsäure eine *Monosulfosäure*, deren Ba-Salz,

Digitized by Google

$(C_{16}H_{13}O_3S)_2Ba + 3H_2O$, in seidenglänzenden Schuppen krystallisierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2343—44. 1/10. [9/8.] Techn. Hochschule. Stockholm.) STELZNER.

A. Tschirch u. **G. Weigel**, *Über den Harzbalsam von Larix decidua (Lärchenterpentin).* (Schluſs von S. 533.) Der **Laricinolsäure** muſs der Elementaranalyse und Bestimmung ihres Mol.-Gew. zufolge die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ gegeben werden; sie bindet je nach Art u. Dauer der Einw. von Alkali bald mehr oder weniger Kali und wird bei ihrer Verseifung nicht zersetzt. Die mit der S. angestellten Verseifungsbestimmungen beweisen, daſs die Verseifungszahlen des Lärchenterpentins nicht auf Gehalt an Estern, Äthern, Anhydriden oder Laktonen zurückzuführen sind, sondern daſs die freie Harzsäure selbst die Eigenschaft besitzt, nach und nach mehr Kali zu binden u. die (S. 533) erwähnten Differenzen herbeizuführen. Die sog. Verseifungszahlen sind daher in diesem Falle gewissermaſsen als höhere Säurezahlen aufzufassen. — Wäre ein Lakton vorhanden, so würde nach Behandeln mit Kali eine Laktonsäure resultieren, und die aus der Verseifungsfl. isolierte S. hätte eine andere Zus. zeigen müssen, als das ursprüngliche Lakton, was aber nicht der Fall war. Es ist möglich, daſs durch längere Berührung mit überschüssigem Kali ein zweites Atom in der S. durch K ersetzt wird. In diesem Falle würde die Laricinolsäure Phenolcharakter besitzen und 2(OH)-Gruppen enthalten, da ihr nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nur 2 O zukommen, die entweder in Form von COOH oder von 2(OH) gebunden sein können. Alsdann wäre sie keine Oxysäure. Die Annahme einer COOH-Gruppe ist aus dem Verhalten zu Kali doch unwahrscheinlich.

Von den *Salzen der Laricinolsäure* wurden das *saure Kaliumsalz*, $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3C_{20}H_{30}O_2$, das *neutrale Kaliumsalz*, das *Silbersalz*, $C_{20}H_{29}AgO_2$, das *Calciumsalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$, und das *Bleisalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$, analysiert. — Methoxyl enthält die S. nicht; Esterifizierungs- u. Acetylierverss. verliefen resultatlos.

Die bis zu 60% im Lärchenterpentin enthaltene **Harzsäure** ist zum gröſsten Teil amorph und bildet den Hauptbestandteil des Harzes. Sie läſst sich durch Behandeln mit Blei in zwei isomere SS., *α- und β-Larinolsäure*, trennen, indem sie in alkoh. Lsg. durch Bleiacetat nur teilweise ausgefällt wird. In ihrer Löslichkeit unterscheiden sich α- u. β-Larinolsäure voneinander u. auch von der Laricinolsäure fast gar nicht; beide SS. schm. unter 100°, die α-S. unter vorheriger Sinterung und Bräunung bei 80—81°, die β-S. ebenso bei 85—86°. Ihre 5%igen alkoh. Lsgg. erwiesen sich gleichfalls als optisch inaktiv. Beiden SS. kommt die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ zu; sie geben die Cholesterinrkk. folgendermaſsen: LIEBERMANN'sche Rk.: kirschrot, violett, blau, stumpfrot, bräunlich, gelbgrünlich. — SALKOWSKI-HESSE'sche Rk.: Chlf.: farblos; H_2SO_4: rotbraun mit Fluoreszenz. — SALKOWSKI'sche Rk.: Tropfenfärbung des Chloroforms nicht bemerkbar. — MACH'sche Rk.: Rückstand rötlich, schmutziggrün.

Als letzter Rückstand der äth. Auflsg. des Terpentins, nachdem derselbe durch Ausschütteln mit Na_2CO_3 und Kalihydratlsg. erschöpft, der Ä. abgezogen und die Hauptmenge des äth. Öles mit Wasserdampf überdestilliert ist, bleibt ein gelber, zäher Harzkörper übrig, der seinen Eigenschaften nach zur Klasse der *Resene* zu zählen ist. Die Verss., denselben rein zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Von dem *ätherischen Öl* waren 15—16% im Lärchenterpentin enthalten, Kp. 155 bis 170°. Der schwerflüchtige Anteil desselben sd. erst bei 190° und ist nur schwer oder überhaupt nicht vom Harzkörper zu trennen, ohne daſs dabei der Charakter des unzers. Harzkörpers gefährdet wird; er wird vielleicht aus hochsd. Polyterpenen gebildet. D. des äth. Öles 0,872.

Die prozentige Zus. der Droge ist also folgende:

Digitized by Google

Sodal. Teil 60—64%	Laricinolsäure		4—5 %
	α- und β-Larinolsäure (in gegenseitig wechselnden Mengen)		55—60 „
Sodaunl. Teil 34—38%	Äth. Öl	leichtflüchtig	15—16 „
		schwerflüchtig	5—6 „
	Resen		14—15 „
Bernsteinsäure			0,1—0,12 „
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser, verunreinigende Substanz			2—4 „

(Arch. der Pharm. **238**. 401—10. 31/8. Bern. Pharmazeut. Inst.) PROSKAUER.

A. Tschirch und **G. Weigel**, *Untersuchungen über die Sekrete. 32. Über den Harzbalsam von Abies pectinata (Straſsburger Terpentin).* Der Straſsburger Terpentin zeigt in bezug auf Bindung von Alkali ungefähr das gleiche Verhalten wie der Lärchenterpentin; seine Säurezahl (vgl. S. 533) liegt zwischen 78,4 und 86,8 die Verseifungszahl zwischen 140—156,8. Auch hier wurde wieder, wie beim Lärchenterpentin, unter den Prodd. der trockenen Dest. Bernsteinsäure nachgewiesen, die sich als Ester keinesfalls in gröſserer Menge darin findet; Spuren davon sind wahrscheinlich schon im Harzkörper fertig vorgebildet. — Der im *Weiſstannenterpentin in Wasser lösliche Bitterstoff* ist nicht kryst. zu erhalten gewesen; er ist am Licht und an der Luft, beim Konzentrieren der wss. Lsg. durch gelindes Erwärmen leicht zersetzlich. Seine wss. Lsg. giebt mit Fe_2Cl_6, Bleiacetat und Gerbsäure die charakteristischen Rkk.

Die Methode, welche bei dem chemischen Studium des Lärchenterpentins (S. 533) befriedigende Resultate ergeben hatte, fand auch auf den Straſsburger Terpentin erfolgreiche Verwendung. Der Harzkörper enthält *freie Harzsäuren*, von denen die eine krystallinisch, die übrigen amorph sind. Mit dem Namen *Abieninsäure* bezeichneten Vff. die Harzsäure, welche durch Ausschütteln der äth. Balsamlsg. mit 1% Ammoncarbonat erhalten wurde u. ein weiſses, lockeres, amorphes Pulver ohne Geruch u. Geschmack vorstellt. F. 114—115°, opt.-inaktiv; ihre Zus. ist $C_{18}H_{30}O_2$. Die Cholesterinrkk. verliefen folgendermaſsen: LIEBERMANN'sche Rk.: kirschrote, violette, blaue, stumpfrote, bräunliche, gelblichgrüne Farbenaufeinanderfolge. — SALKOWSKI-HESSE'sche Rk.: Chlf. farblos, H_2SO_4 rotbraun mit Fluoreszenz. — SALKOWSKI'sche Rk.: Tropfenfärbung des Chlf. nicht vorhanden. — MACH'sche Rk.: Rückstand rötlich, blaugrün. Die Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen der Abieninsäure führte zu ähnlichen Ergebnissen, wie bei den Harzsäuren des Lärchenterpentins. — Durch Auflösen der Rohsäuren in Methylalkohol oder A. gelang es, die krystallin. *Abietolsäure* zu erhalten (Gehalt des Terpentins daran ca. 2%). Zus.: $C_{20}H_{28}O_2$. Sie gleicht vielfach den krystallisierenden Prodd. anderer Koniferenarten, vor allem der Laricinolsäure. Ihre Cholesterinrkk. verliefen: LIEBERMANN'sche Rk.: Färbungen kirschrot, violett, blau, blaugrau, stumpfrot, olivgrün, bräunlich. — SALKOWSKI-HESSE'sche Rk.: Chlf. farblos, H_2SO_4 braungelb mit Fluoreszenz. — SALKOWSKI'sche Rk.: Tropfenfärbung des Chlf. = 0. — MACH'sche Rk.: Rückstand violett, olivgrün. In ihrem Verhalten bei der Verseifung schlieſst sie sich gleichfalls der Laricinolsäure, der Pimarsäure u. Abietinsäure an. Auch die letztere, aus amerikan. Kolophonium erhaltene S. giebt „S.- u. Verseifungszahlen" und verliert durch Ausschütteln der äth. Lsg. mit Sodalsg. ihre optische Aktivität.

Der Hauptbestandteil der aus dem Straſsburger Terpentin mittels Soda isolierten Harzsäure ist amorph und läſst sich durch Behandeln mit Bleiacetat in alkoh. Lsg. in die beiden Isomeren, α- und *β-Abietinolsäure*, trennen, welche die Zus. $C_{18}H_{24}O_2$ besitzen und sich nur durch ihr Verhalten zu Blei unterscheiden. Sie stimmen in ihren Eigenschaften vielfach mit der krystallisierenden S. überein.

Das *Abietoresen*, $C_{19}H_{30}O$, bleibt zurück, nachdem die äth. Terpentinlsg. durch

Digitized by Google

fraktioniertes Ausschütteln mit Ammoncarbonat, Na_2CO_3 u. Kalilauge erschöpft, der Ä. abgezogen und das äth. Öl mit Wasserdampf entfernt worden ist. Trockenes, weifses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, F. 168—169°, unl. in A., Aceton u. W., l. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2, Amylalkohol. In bezug auf die Färbungen bei den Cholesterinrkk. schlofs sich das Abietoresen den früher aus anderen Harzen isolierten Resenen an, zeigte aber ganz anderes Verhalten wie die Harzsäuren.

Das *ätherische Öl* verleiht dem Strafsburger Terpentin seinen angenehm aromatischen Geruch, bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Fl., D. 0,860, Kp. 148 bis 165° (die Hauptmenge destilliert bei 162—163°) und zeigt grünliche Fluoreszenz.

100 Tle. der Droge enthalten:

Sodal. Teil 50—60%	an Ammoncarbonat	Abieninsäure	8—10 %
	„ Na_2CO_3 48—52%	Abietolsäure	1,5—2 „
		α- und β-Abietinolsäure (in gegenseitig wechselnder Menge)	46—50 „
Sodaunl. Teil 38—42%	Äth. Öl 28—30%	leichtflüchtig	24—25 „
		schwerflüchtig	4—6 „
	Abietoresen		12—16 „
Bernsteinsäure			0,05—0,08 „
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser u. verunreinigende Substanz			1—2 „

(Arch. der Pharm. **238**. 411—27. 31/8. Bern. Pharmazeut. Inst.) PROSKAUER.

G. Kraemer u. **A. Spilker**, *Über Inden- und Cumaronharz.* Das Rohmaterial für die technische Gewinnung von *Cumaron* (I.) u. *Inden* (II.) bilden, wie bekannt, die oberhalb 160° sd. Anteile des Schwerbenzols. Gewöhnlich wird das Inden aus denselben mittels Pikrinsäure ausgefällt, doch ergiebt dieses Verf. kein genügend reines Prod. Die Vff. stellten deshalb Verss. an, durch Behandeln des Schwerbenzols mit Schwefelsäure von geeigneter Konzentration Inden und Cumaron zu verharzen und dann in Form dieser Polymerisationsprodd. zu trennen. — Schüttelt man reines, mit Bzl. verd. Cumaron mit Schwefelsäure, so wird dasselbe gröfstenteils in ein in Bzl. l. Harz, $(C_8H_6O)_X$, verwandelt, während aus der Abfallsäure kleinere Mengen eines in W. und Bzl. unl. braunen Pulvers fällbar sind, das ebenfalls die Zus. $(C_8H_6O)_X$ besitzt. Eine Schwefelsäure mit 80% Säurehydrat liefert fast ausschliefslich l. Harz; mit dem Anwaschsen der Säurekonzentration nimmt jedoch die B. unl. Polymerisationsprodd. rasch zu, so dafs z. B. eine 95% Hydrat enthaltende S. das Cumaron aus 2%iger Bzl.-Lsg. nahezu quantitativ ausfällt. Die Polymerisation des Cumarons vollzieht sich unter nur geringer Wärmeentw.; SO_2 entweicht nicht, und erst bei einem grofsen Überschufs an S. wird ein Teil des Harzes sulfoniert. — Das *Cumaronharz* schm. bei 107—108°; D^{19}. 1,25; Mol.-Gew. gef. 473 (= $4C_8H_6O$). Als 100 g Harz langsam erhitzt wurden, begann unter geringem Schäumen bei 300° die Zers.; bis 350° gingen $^2/_3$ der M. als Öl der D^{15}. 1,045 über, und $^1/_3$ hinterblieb als rasch erstarrendes Pech. Aus dem Destillat liefsen sich 17% Phenole ausschütteln; diese bestanden zu etwa 80% aus *Phenol*, während die höher sd. Anteile ohne Zweifel *o-Äthylphenol*, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, waren. — Zu den Parallelverss. mit Inden diente ein ca. 90%iges Präparat, das u. a. reichliche Mengen Methylcumaron enthielt. Die Verharzung beginnt schon mit einer S. von 75% Hydrat und verläuft unter starker Wärmeentw.; die ersten Harzfällungen enthalten vorwiegend die Fremdkörper, dann folgt das Parainden. So gaben z. B. 20 g Inden (+80 g Bzl.) 14 g in Bzl. l. und 3,7 g in Bzl. unl. Harz, welch' letzteres 2,3% Asche enthielt und aus Cumaronharz bestand. Die Analyse des l. Harzes zeigte, dafs dasselbe *Parainden*, $(C_9H_8)_X$, war; der F. liegt bei 210°; die Zers. vollzieht sich von 290—340°. 100 g Harz lieferten 2 ccm W. + Spuren SO_2, 65 ccm Öl (D. 1,02), 27 ccm Pech. Das Öl enthielt 3 ccm

Digitized by Google

Phenole (im wesentlichen aus dem Methylcumaron stammendes o-Kresol), etwa 50% Inden, sowie *Hydrinden*, C_9H_{10}. — Bringt man Inden unter geeigneten Vorsichtsmafsregeln mit Schwefelsäure zusammen, so tritt Vereinigung zum *Schwefelsäuremonohydrindenester* (III.) ein, dessen Ba-Salz gelbliche, krystallin. Blättchen bildet, während die freie Estersäure leicht in Parainden u. Schwefelsäure zerfällt.

I. $C_6H_4<^{CH}_{O—}>CH$ II. $C_6H_4<^{CH}_{CH_2}>CH$ III. $C_6H_4<^{CH\cdot O\cdot SO_2\cdot OH}_{CH_2}>CH_2$

Bei der Verarbeitung von rohem Schwerbenzol, das von Basen und sauren Ölen befreit war u. bei 155—185° sd., wurde das Material zunächst mit Schwefelsäure durchgerührt; beim Hindurchtreiben von Dampf durch das Reaktionsprod. blieben dann die Cumaron- und Indenharze zurück. 6000 g derselben, in geräumigen Gefäfsen langsam auf 300° erhitzt, lieferten 3000 g Destillat, aus welchen 315 g saure Öle (mit ca. 80 g o-Kresol) durch Natronlauge entfernt wurden; der Rest gab 371 g Vorlauf bis 168°, dann 968 g Cumaron + Hydrinden von 168—172°, ferner 116 g vom Kp. 172—200° und schliefslich 523 g Rückstand. Aus dem Gemisch mit Hydrinden liefs sich das Cumaron leicht ausscheiden und das Hydrinden aus den Mutterlaugen mit Dampf abblasen, so dafs hiermit die technische Gewinnung dieser beiden Stoffe ohne Schwierigkeit erreicht ist. Verss., aus der Fraktion 172—200° reines Inden zu erhalten, verliefen dagegen im wesentlichen erfolglos. — Das Auftreten von Phenol bei der Zers. des Cumaronharzes erklärt sich durch Abspaltung von Kohlenstoff:

$$C_6H_4<^{CH}_{O—}>CH = C_6H_4<^{H}_{OH} + C_2,$$

die B. von Äthylbenzol durch Addition von Wasserstoff:

$$C_6H_4<^{CH}_{O—}>CH + 3H_2 = C_6H_4<^{CH_2}_{H}>CH_2 + H_2O.$$

In gleicher Weise geht aus dem Methylcumaron Methyläthylbenzol u. aus dem Dimethylcumaron 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol hervor. — Parainden zers. sich erst bei erheblich höherer Temperatur als Paracumaron; die Rk. ist deshalb auch weniger glatt, u. das sich bildende Inden geht gröfstenteils in hochmolekulare Verbb. über, während der frei werdende Wasserstoff gewisse Anteile zu Hydrinden reduziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2257—64. 1/10. [23/7.*] Berlin-Erkner.) STELZNER.

G. Krämer und **A. Spilker**, *Über die Zersetzung visköser Körper (Schmieröle) durch Destillation unter Druck.* Die Verss., durch den Prozefs der Druckdestillation u. das Studium der hierbei gewonnenen Spaltungsprodd. die Natur der Schmieröle und hochsdd. Paraffinöle aufzuklären, haben nur ergeben, dafs die Annahme, diese Substanzen könnten zum Teil durch Anlagerung aromatischer an ungesättigte KW-stoffe entstanden sein, nicht zutreffend ist. Der einfachste Repräsentant derartiger Anlagerungsprodd., das *Phenylxylyläthan*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_3$, (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2785; C. **91**. II. 900) lieferte, anfangs unter 10 Atmosphären, dann nach dem Aufhören der Gasabspaltung im Vakuum destilliert, grofse Mengen *Methylanthracen*, $C_{14}H_9\cdot CH_3$, u. *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$, ferner *Toluol*, $C_6H_5\cdot CH_3$, und *Pseudocumol*, $C_6H_3(CH_3)_3$, neben wenig *Xylol*, $C_6H_4(CH_3)_2$; das entweichende Gas bestand zu 17,1% aus Wasserstoff, der Rest aus KW-stoffen, speziell *Methan*, CH_4. Die Rk. ist also im wesentlichen nach folgenden beiden Gleichungen vor sich gegangen:

$$C_6H_5\diagup^{CH\cdot CH_3}_{H_2C}>C_6H_3\cdot CH_3 = C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_3\cdot CH_3 + CH_4 + H_2.$$

Digitized by Google

$$C_6H_5\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\CH_3\end{matrix} + H_2 = C_6H_5\cdot CH_3 + C_6H_3(CH_3)_2.$$

Ganz analog erhielten die Vff. aus dem *Dimethyldicumylmethan*, $(CH_3)_2C[C_6H_2\cdot(CH_3)_3]_2$ (l. c.), primär Hexamethylanthracen, welches jedoch alsbald unter Bildung von Olefinen und *Dimethylanthracen* zerfiel; ferner entstanden methylierte Benzole, von welchen *Tetramethylbenzole* und *Xylol* isoliert wurden. — Die Zers. des *Harzöles*, $C_{19}H_{28}$, erfolgte erst bei 450° unter 25 Atmosphären Druck; sie lieferte aromatische KW-stoffe, im besonderen *Cymol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$, und dessen Methylderivate, sowie wasserstoffreichere Substanzen, jedoch keine Paraffine und Naphtene; ferner bildete sich ein hochsd. Gemisch fester KW-stoffe, aus welchen *Phenanthren*, $C_{14}H_{10}$, und *Methylphenanthren*, $C_{15}H_{12}$, abzuscheiden waren. Das Gas bestand aus Methan u. H, neben geringen Mengen von Olefinen. — Auch das russische Schmieröl *(Bakumin)* zers. sich erst bei 450°; hierbei traten der Hauptmenge nach *Naphtene* u. *Paraffine* auf; der Betrag an Olefinen war ebenfalls erheblich, während aromatische KW-stoffe gänzlich fehlten. Die Fraktion 120° gab mit Brom und $AlCl_3$ Tetrabromxylol, was nach MARKOWNIKOFF auf das Vorliegen von *Oktonaphten*, $C_6H_{10}(CH_3)_2$[1,2], hinweist. — Das Gas enthielt 20,8% durch Brom absorbierbare Bestandteile; der Rest war fast reines Methan. — Die Druckdestillation von festem *Paraffin* führte, den Angaben von THORPE und YOUNG (LIEBIG's Ann. **165**. 1) entsprechend, zu Olefinen u. fl. Paraffinen. — Die Anwesenheit größerer Mengen fester Paraffine im Schmieröl kann nach obigen Verss. als ausgeschlossen gelten, umsomehr als aus einem Schmieröl, das wiederholt mit großen Mengen Schwefelsäure gewaschen wurde, kein Paraffin auskrystallisierte, während andererseits das feste Paraffin, welches in Schmieröl gel. wurde, sich schon bei 0° fast völlig wieder abschied. Hiernach, sowie im Sinne der Analysen, welche für eine Formel $C_{20}H_{28}$ bis $C_{25}H_{44}$ sprechen, dürfte das Schmieröl ein Gemisch von Homologen einer chemisch einheitlichen Reihe von KW-stoffen etwa von der Zus. der Dihydroterpene, $(C_{10}H_{18})_2$, darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2265—70. 1/10. [11/7.] Berlin-Erkner.) STELZNER.

A. Gallinek, *Über Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure*. Das bei der Reduktion von 2,4-Dinitroacet-α-naphtalid (I.) entstehende *4-Amino-μ-methyl-1,2-naphtimidazol* (II.), welches von MELDOLA und STREATFIELD (J. Chem. Soc. London **51**. 691) als zers. und ll. beschrieben wurde, erhielt der Vf., von gut gereinigtem Material ausgehend, ohne Schwierigkeit in schön krystallisierter Form. Die Base, deren Sulfat swl. ist, giebt, an Stelle der zu erwartenden roten Farbstoffe, mit Tetrazoverbb. gesättigt schwarze Kuppelungsprodd., während ihre Monosulfosäure tief blaue Nuancen

I. $O_2N\cdot C_{10}H_5<\begin{matrix}NH\\NO_2\end{matrix}>CO\cdot CH_3$. II. $H_2N\cdot C_{10}H_5<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C\cdot CH_3$.

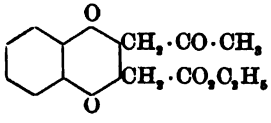
liefert. Diese *Sulfosäure*, $C_{12}H_{11}O_3N_3S + H_2O$, deren SO_3H-Gruppe sich wahrscheinlich in Stellung 6 oder 7 befindet, wird durch Eintragen des Sulfats der Base in rauchende Schwefelsäure mit 20% Anhydrid und Erwärmen auf 60° bereitet. Gelbliches krystallin. Pulver, u. Mk. sich kreuzende, gezähnte Spiefse; vierseitige Rhomben oder kurze Prismen aus viel W.; Nadeln aus Salzsäure. — Das Ca-Salz krystallisiert aus viel W. in Konglomeraten seideglänzender Nädelchen, aus h. konz. Lag. in wl. derberen Nadeln einer anscheinend wasserärmeren Modifikation. — Das in W. ll. Na-Salz wird durch NaCl in mkr. Nadeln ausgesalzen. — Ba-Salz (Wärzchen) und NH_4-Salz (krystallin. Pulver) sind swl. — Von salpetriger S. wird die Sulfosäure in eine gelbe, wl. Diazoverb. umgewandelt, die durch Verkochen mit verd. Schwefelsäure in eine Oxysulfosäure übergeht, die mit Tetrazoverbb. blaue Farbstoffe liefert. — Aus dem *Benzoyl-2,4-dinitro-1-naphtalid*, $(NO_2)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot COC_6H_5$, ist durch Reduktion eine der obigen Methylverb. entsprechende μ-Phenylverb. erhältlich,

Digitized by Google

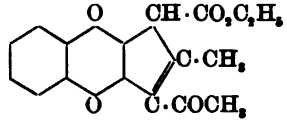
deren Sulfosäure sich mit Tetrazoverbb. glatt zu blauen Farbstoffen zusammenlegen läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2315—17. 1/10. [24/7.] Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Fr. Michel, *Über Malonesterderivate des 2,3-Dichlor-α-naphtochinons.* Die Verss. wurden nach dem Verf. von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 264. 917; **33**. 578; C. **99**. I. 604. 1019; **1900**. I. 666) im allgemeinen wie folgt ausgeführt: Zu einer Lsg. von 2 Atomgew. Na in absol. A. gab man 2 Mol.-Gew. der Methylenverb. und eventuell noch so viel A., daß eine klare Fl. entstand; letztere wurde dann mit einer Aufschlämmung von 1 Mol.-Gew. 2,3-Dichlor-α-naphtochinon vermischt, nach wiederholtem Umschütteln oder, falls nötig, kurzem Erwärmen filtriert, das Filtrat angesäuert und vorsichtig mit W. gefällt. — Bei der Darst. des 2,3-Dichlor-α-naphtochinons aus 2,4-Dinitro-α-naphtolcalcium und $KClO_3$ + HCl nach GRAEBE (LIEBIG's Ann. **149**. 3) entstand in kleiner Menge auch das schon von PLAGEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 485) beobachtete isomere *Dichlornaphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Cl_2$ (rote Nädelchen; F. 153°), das mit Natriummalonester wie das gelbe 2,3-Dichlor-α-naphtochinon von GRAEBE eine Blaufärbung gab. Hierbei bildete sich ein *Chlornaphtochinonmalonsäurediäthylester*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, unbekannter Konstitution; gelbes, körnig-krystallinisches Pulver aus A. + W.; F. 86°; ll. in A., Bzl., Eg. — *2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-benzylcyanid*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, aus 2,3-Dichlor-α-naphtochinon und Na-Benzylcyanid, gelbliche, kurze Säulchen aus viel A.; F. 184°. — *2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-acetessigsäureäthylester*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Gelbe, stark lichtbrechende Krystalle aus A.; F. 106—107°; giebt mit Na-Alkoholat eine schöne Violettfärbung, mit Kalilauge eine gelbgrüne Fluoreszenz. — Ba-Verb. Dunkelviolette Nädelchen; wird von CO_2 zerlegt. — Aus der roten alkoh. Mutterlauge des eben beschriebenen Esters ließ sich in geringer Menge der *2-Acetonyl-1,4-naphtochinon-3-essigsäureäthylester* (I.) isolieren, der mit besserer Ausbeute entsteht, wenn man auf 1 Mol.-Gew. Dichlornaphtochinon 4—5 Mol.-Gew. Natracetessigester anwendet und die Fl. im Sieden erhält, bis deren anfangs violette Farbe in rot übergegangen ist; granatrote Nädelchen mit grünem Oberflächenschimmer aus A.; F. 154—155°. — *2-Chlor-1,4-naphtochinon-2-benzoylessigsäuremethylester*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(COC_6H_5) \cdot CO_2CH_3$. Gelbes Krystallpulver aus viel Methylalkohol; F. 172—173°. — *2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-acetylaceton*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(COCH_3)_2$. Spießige, gelbe Blätter aus 70%ig. A.; F. 131—132°. — Fügt man zu einer alkoh. Lsg. des obigen 2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-acetessigesters 2 Mol.-Gew. Na-Acetylaceton, so scheidet sich innerhalb 24 Stdn. aus der rötlichen Fl. der *Methylacetylnaphtindenchinoncarbonsäureäthylester* (II. oder III.) ab; granatrote Na-

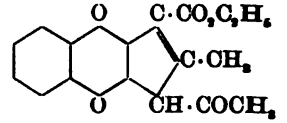
I.



II.



III.

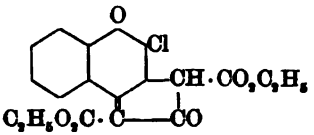


deln aus A. + wenig Eg.; F. 177°. — *2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-benzoylaceton*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(COC_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe, dicke Tafeln aus Methylalkohol; F. 109°; mit Na-Alkoholat färbt sich die alkoh. Lsg. violett, nach einigen Stunden lebhaft rot. — *2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-oxalessigsäurediäthylester*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(CO \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Gelbe, durchsichtige Prismen aus A.; F. 117—118°; spaltet beim Erhitzen CO ab; ist gegen Alkalien äußerst empfindlich; giebt mit Na-Alkoholat eine fuchsinrote Lsg. — *Anhydrochlor-α-naphtochinonacetondicarbonsäure* (IV.) entsteht bei kurzer Einw. von 1 Mol.-Gew. Dichlor-α-naphtochinon auf $1^1/_2$ Mol.-Gew. Mononatriumacetondicarbonsäureester; mattgelbes Krystallpulver, bezw. mkr. Blättchen

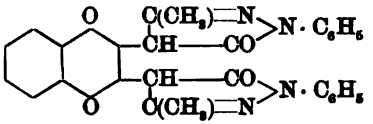
Digitized by Google

aus A.; F. 159—160°; Na-Alkoholat färbt die alkoh. Lsg. hellblau, dann smaragdgrün, schliefslich gelb. — *2-Chlor-α-naphtochinon-3-dihydroresorcin*, $C_{10}H_4O_2Cl\cdot CH<\begin{matrix}CO-CH_2\\CO-CH_2\end{matrix}>CH_2$, wird durch kurzes Kochen von 1½ Mol.-Gew. Na-Dihydroresorcin mit 1 Mol.-Gew. 2,3-Dichlor-α-naphtochinon in A. gewonnen. Gelbliche Krystallflitter aus A.; F. 258°; swl.; Na-Äthylat färbt die alkoh. Lsg. fuchsinrot. — *α-Naphtochinon-2,3-bisphenylmethylpyrazolon* (V.) bildet sich, wenn man 2 Mol.-Gew.

IV.



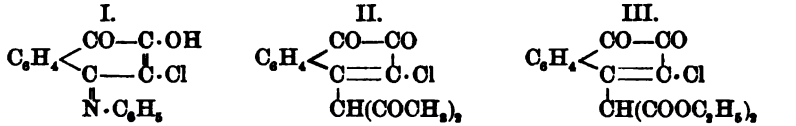
V.



Natriumphenylmethylpyrazolon auf 1 Mol.-Gew. Dichlor-α-naphtochinon einwirken läfst und das chlorhaltige Rohprod. noch ein- oder zweimal mit dem Pyrazolonnatrium digeriert; hellblutrote, glänzende Flitterchen; F. 291—293° unter Aufschäumen. — Am Schlufs der Abhandlung finden sich die Daten einer krystallographischen Unters. des 2-Chlor-α-naphtochinon-3-acetessigsäureäthylesters, des 2-Chlor-α-naphtochinon-3-benzoylacetons und des 2-Chlor-α-naphtochinon-3-oxalessigsäurediäthylesters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2402—11. 1/10. [1/8.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

H. Hirsch, *Über malonesterartige Derivate der halogenierten α-Naphtochinone*. Während es beim 2,3-Dichlor-1,4-(α-)naphtochinon (vgl. das vorstehende Ref.) häufig gelingt, beide Halogenatome durch Reste von Methylenverbb. zu ersetzen, wird bei den 3,4-Dihalogen-1,2(β-)naphtochinonen unter allen Bedingungen nur das in Stelle 4 befindliche Halogen ausgetauscht. — Zur Darst. des *4-Brom-3-chlor-1,2-naphtochinons*, $C_{10}H_4O_2ClBr$, versetzt man eine Lsg. von 5 g 3-Chlor-1,2-naphtochinon in 90 ccm Eg. bei gelinder Wärme mit 4 g Brom und gieſst die entstandene rote Fl. sofort in 300 ccm sd. W.; bronzefarbene, goldglänzende Blättchen aus Eg.; F. 181,5°. — Giebt mit alkoh. Anilinlsg. das von FROEHLICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2493) aus 3-Chlor- und 3,4-Dichlor-1,2-naphtochinon erhaltene *2-Oxy-3-chlor-1,4-naphtochinon-4-anilid* (I.); tiefbraune, goldglänzende Nadeln aus Eg.; F. 250—252°. — Bei der Einw. von Na-Äthylat auf 3,4-Dichlor-1,2-naphtochinon allein entsteht *3-Chlor-4-äthoxy-1,2-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Cl(OC_2H_5)$, vom F. 149°. — Dafür, dafs das Halogenatom in Stellung 4 des 3,4-Dihalogen-1,2-naphtochinons das reaktionsfähige ist, darf als beweisend angesehen werden, dafs das *3-Chlor-1,2-naphtochinonacetylaceton* (II) aus 3,4-Dichlor-, 4-Brom-3-chlor- u. 3-Chlor-1,2-naphtochinon mittels Na-Acetylaceton erhältlich war. Rote, glänzende Nadeln aus Eg.; F. 217°; Na-Äthylat färbt

I. II. III.

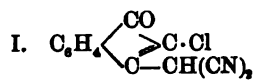


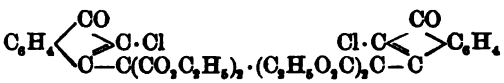
die alkoh. Lsg. grün; Lsg. in Soda und Natronlauge grün, in konz. Schwefelsäure karminrot. — *3-Chlor-1,2-naphtochinon-4-malonester* (III.). Rotgelbe prismatische Kryställchen aus A.; F. 97°; Na-Äthylat färbt die alkoh. Lsg. tief blau. — Na-Salz, $C_{17}H_{14}O_6ClNa$. Blauschwarze, glänzende Nadeln. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{14}O_6Cl)_2Ba$. Schokoladenbraunes Pulver. — *3-Chlor-1,2-naphtochinon-4-acetessigester*, $C_{10}H_4O_2Cl\cdot CH(COCH_3)\cdot COOC_2H_5$. Rote glänzende Nädelchen aus Eg., F. 175°; Alkalilsg. grün. — *3-Chlor-1,2-naphtochinon-4-benzoylaceton*, $C_{10}H_4O_2Cl\cdot CH(COC_6H_5)\cdot COCH_3$. Dunkelrote Täfelchen aus Eg.; F. 195°; Alkalilsg. dunkelgrün. — *3-Chlor-1,2-naphtochinon-4-benzoylessigsäuremethylester*, $C_{10}H_4O_2Cl\cdot CH(COC_6H_5)\cdot COOCH_3$. Ziegelrotes, mikro-

Digitized by Google

krystallin. Pulver; F. 173°; l. sich in Alkalien olivgrün. — *3-Chlor-1,2-naphtochinon-4-oxalessigester*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(CO \cdot COOC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. Orangerote Blättchen aus A.; F. 127,5°; bei wenig höherer Temperatur tritt stürmische CO-Entw. ein; Na-Äthylat färbt die alkoh. Lsg. rotbraun. — *3-Chlor-1,2-naphtochinon-4-desoxybenzoin*, $C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$; goldgelbe verfilzte Nädelchen; F, 195,5°; wird von Na-Äthylat tiefrot gefärbt. — *3-Brom-1,2-naphtochinon-4-acetylaceton*, $C_{10}H_4O_2Br \cdot CH(COCH_3)_2$, ließ sich aus 3,4-Dibrom- und 3-Brom-1,2-naphtochinon erhalten; tiefrote Nadeln aus A.; F. 211°; Na-Äthylat färbt die alkoh. Lsg. olivgrün; Lsg. in Natronlauge u. Soda braunrot, in konz. Schwefelsäure karminrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2412—18. 1/10. [1/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

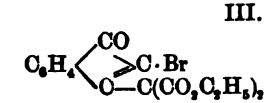
Th. Lanser und **F. Wiedermann**, *Über weitere malonesterartige Verbindungen mit halogenierten Indonen.* Die Verss. von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 260. 916; C. **99**. I. 604. 1019; vgl. auch die beiden vorst. Reff.) wurden im allgemeinen in der Art fortgeführt, daß die alkoh. Lsgg. von 1 Mol.-Gew. Dichlor- oder Dibromindon mit 1 Mol.-Gew. der Methylenverb. und mit der Lsg. von 2 Atomgew. Na in A. vermischt, nach kurzem Stehen angesäuert und die gefällten Ndd. aus A. oder Eg. umkrystallisiert wurden. — *Chlorindonmalonitril* (I.). Rötlichbraune Nädelchen aus Essigsäure; F. 159° unter Aufschäumen. — *Chlorindoncyanacetamid*, $C_9H_4OCl \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus verd. A. weiße, aus Eg. gelbe Nädelchen vom gleichen F. 208—209°; in Alkalien mit roter Farbe l. — Als der früher beschriebene Chlorindonmalonester in A. einige Minuten mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd gekocht wurde, verwandelte er sich in den *Bischlorindonmalonester* (II.);

I. 

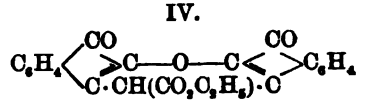
II. 

Nädelchen; F. 219—220°; wl. in A., Bzl., Lg.; ll. in h. Chlf., Eg. — *Bromindondicarboxylglutakonsäureäthylester* (III.) bildet sich bei einstündigem Erhitzen der alkoh. Lsg. äquivalenter Mengen Dibromindon und Natriumdicarboxyglutakonsäureester auf 140°; gelbe Nädelchen aus A.; F. 131°; ll. in A., Eg., Bzl.; unl. in Lg.; in Alkali mit schön blauer Farbe l. — Aus Dichlorindon und Natriummalonester erhielten ROSER und HASELHOFF (LIEBIG's Ann. **247**. 138; C. **88**. 1267) eine Verb., der sie die Formel $C_{25}H_{14}O_5$ zuschreiben; ein Prod. von gleichen Eigenschaften (gelbe Nädelchen aus Eg.; F. 193—194°) gewannen die Vff. nach vielen vergeblichen Verss., wenn auch nur in sehr geringer Ausbeute, als sie 1 Mol.-Gew. Dichlorindon mit 2 Mol.-Gew. Malonester u. etwas mehr als 2 Atomgew. Na in alkoh. Lsg. $1^1/_2$ Stde. kochten. Die Analysenzahlen stimmten am besten auf die Formel $C_{13}H_{14}O_5$, so daß ein *Oxydiindonessigsäureäthylester* der Konstitution IV. vorliegen dürfte (vergl. da-

III.



IV.

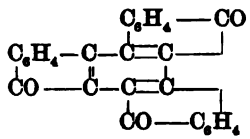


gegen das folgende Ref.). — *Phenylhydrazon des Chlorindonmalonesters* (V.). Braune Nadeln aus A.; F. 144—145°; zll.; giebt mit Na-Äthylat in der Kälte eine eosinrote Färbung. — *Bromindonresoroinäther*, $C_9H_4OBr \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot OH$. Gelbe Nädelchen; F. 171°; Lsg. in Alkalien blau. — Acetylverb., $C_{17}H_{11}O_4Br$. Gelbe Kryställchen aus 50%ig. Essigsäure; F. 105°. — Gegen alkoh. Lsgg. von Aminbasen zeigt der Chlorindonmalonester ein auffälliges Verhalten. Schon in der Kälte wird der Malonesterrest abgesprengt, d. h. die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gel., und der Aminrest tritt an den frei gewordenen Platz. So bildeten sich: *Äthylaminochlorindon*, $C_9H_4OCl \cdot NH \cdot C_2H_5$ (derbe, rote Nadeln aus A. oder Chlf.; Zersetzungspunkt 188°;

Digitized by Google

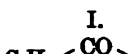
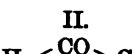
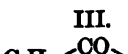
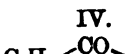
unl. in wss., ll. in alkoh. Alkali mit blauer Farbe) und *Benzylaminochlorindon*, $C_6H_4OCl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (rote Säulen; Zersetzungspunkt 182°; ll. in alkoh. Alkali mit gelber Farbe): beide Verbb. wurden auch direkt aus Dichlorindon und der betreffenden Base gewonnen. — *Äthylaminobromindon*, $C_6H_4OBr \cdot NH \cdot C_2H_5$, aus Dibromindon; rote Nadeln; Zersetzungspunkt 151°. — Bei Verss., den Eintritt zweier Malonesterreste in das Dibromindon durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 170—180° zu erzwingen, entstand *Tribenzoylenbenzol* (VI.), welches auch, allerdings

V.

VI. 

in sehr kleiner Menge, erhalten wurde, als 2 Tle. Dibromindon mit 3 Tln. Malonester und 3 Tln. entwässertem Na-Acetat einige Stunden auf 180° erhitzt wurden. Gelbe Nädelchen aus viel Bzl., Mesitylen oder Xylol; schm. noch nicht bei 360°; unl. in A., Eg., Chlf.; Lsg. in konz. Schwefelsäure braunrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2418—24. 1/10. [1/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

S. Schlossberg, *Über das γ-Brom-α-indon und einige seiner Derivate.* Nachdem das „Monobromindon" von MELDOLA und HUGHES (J. Chem. Soc. London **57**. 393. 631. 808; C. **90**. I. 943; II. 147. 245) durch LIEBERMANN und SCHLOSSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 546. 2096; C. **99**. I. 846; II. 387) als Brom-α-naphtochinon erkannt war, gelang es jetzt, aus der Bromallozimmtsäure durch Destillation mit P_2O_5 im Vakuum (LANSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2477; C. **99**. II. 768) das wirkliche γ-Brom-α-indon darzustellen u. seine Konstitution durch Überführung in γ-Anilinoinden u. α-γ-Diketohydrindon aufzuklären. — Mit Methylenverbb. giebt das γ-Brom-α-indon zwar die für Indone charakteristische Rotfärbung (vgl. das voranstehende Ref.), doch gelang es nur mit Cyanessigester, das primäre Reaktionsprod. zu fassen; in allen übrigen Fällen entstanden Diindonverbb. — Als 4 g *Phenylpropiolsäurehydrobromid (Bromalloximtsäure* vom F. 159°), $C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot COOH$, mit 5 g P_2O_5 bei ca. 19 mm Druck destilliert wurden, gingen orangegelbe Dämpfe über, die sich zu goldgelben Nädelchen von *γ-Brom-α-indon* (I.) verdichteten. Die sehr veränderliche und leicht verharzende Substanz liefs sich aus Eg. durch W. in eigelben Nädelchen fällen; F. 64°; äufserst ll. in Eg., A., Bzl., Ä., weniger in Lg.; lieferte mit Brom in Eg. quantitativ *β-γ-Dibrom-α-indon* (II.) und beim Auflösen in k. rauchender Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure *β-Dibrom-α-γ-Diketohydrinden* (III.). — Bei der Einw. von Basen auf die alkoh. Lsg. des Bromindons wird

I.  II.  III.  IV. 

das Halogen leicht durch Aminreste ersetzt; so entstanden: *γ-Anilinoindon*, $C_6H_5O \cdot NHC_6H_5$. Metallglänzende, bronzefarbige Blättchen aus A.; F. 204—205° unter Zers.; ll. in w. Eg., Aceton, A., weniger in Bzl.; fast unl. in Ä., Lg. — *γ-Benzylaminoindon*, $C_6H_5O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Goldbraune Prismen; F. 164°. — *γ-Benzylamino-β-bromindon*, $C_6H_4OBr \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus β-γ-Dibromindon und Benzylamin in A.; orange Nadeln; F. 153°; ll. in A., Eg., Aceton; wl. in Bzl., Ä.; unl. in Lg. — Beim Auflösen von γ-Anilino- u. γ-Benzylaminoindon in rauchender Salzsäure bildet sich glatt *α-γ-Diketohydrinden* (IV.); Nädelchen aus Lg.; F. 130°. — *γ-Brom-α-indonoxim*, $C_6H_5Br:N \cdot OH$. Blafsgelbe, lanzettförmige Nädelchen aus verd. A.; F. 98°; äufserst ll. in A., Ä.; ll. in Bzl., schwerer in Eg.; wl. in h. W. — *Phenylhydrazinoindonphenylhydrazon* (V. oder VI.) aus γ-Bromindon u. Phenylhydrazin in h. alkoh.

Digitized by Google

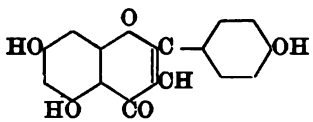
Lsg.; rotbraune Nädelchen; F. 142° unter Zers.; sll. in A., Eg., Bzl., Ä.; Lsg. in alkoh. Natron kornblumenblau. — Fügt man zu einer Lsg. von 1 g γ-Brom-α-indon in 3 ccm A., 0,8 g Malonester und dann eine Lsg. von 0,2 g Na in 6 ccm A., so färbt sich die Fl. sofort rot, erstarrt nach einigen Minuten und scheidet beim Eingiefsen in Wasser das Na-Salz der *Diindonessigsäure* (VII.) als orangefarbenen Nd.

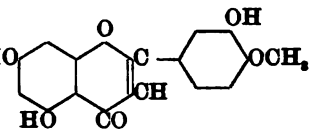
V. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\\C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH$ VI. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\\C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$

VII. $\left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>CH\right]_2CH\cdot COOH$

ab. Die freie Säure krystallisiert aus A. in hellgelben Nädelchen; F. 192°; ll. in Bzl., Eg., sd. A.; das orangefarbene Na-Salz, $C_{20}H_{11}O_4Na$, ist in W. swl. — Mit der Diindonessigsäure identisch ist die von Wiedermann (vgl. das vorstehende Referat) als *Oxydiindonessigsäureäthylester* aufgefafste Verb. — *Diindonaceton*, $(C_6H_5O)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$, aus γ-Brom-α-indon u. Natracetessigester; mattgelbe Nädelchen aus A. F. 212°; ll. in Bzl., Eg., A. — *Diindonacetophenon*, $(C_6H_5O)_2CH\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus Bromindon und Na-Benzoylessigester; eigelbe Nädelchen aus A.; F. 246°. — Kondensiert man das Bromindon mit Cyanessigester in A. bei Ggw. von Na-Äthylat unter starker Kühlung, so bleibt die Rk. bei der B. des *Indoncyanessigsäureäthylesters*, $C_6H_5O\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$, stehen; hellbraune Nädelchen aus verd. A.; F. 124°; sll. in Eg., A., Bzl.; zll. in Ä.; swl. in Lg.; Na-Äthylat färbt die alkoh. Lsg. schön rot. — Läfst man die Kondensation dagegen in der Wärme verlaufen, so ergiebt sie *Diindoncyanessigsäure*, $(C_6H_5O)_2C(CN)\cdot COOH$; tiefgelbe Nädelchen aus A.; F. 285° unter Zers. — Na-Salz, $C_{21}H_{10}O_4NNa$. Orangeroter Nd.; wl. in W. — *Diindonmalonitril*, $(C_6H_5O)_2C(CN)_2$. Rotbraune Nadeln aus Eg.; F. 310° unter Zers. — *Diindonbenzoylaceton*, $(C_6H_5O)_2C(COC_6H_5)(COCH_3)$, aus Benzoylacetessigester; gelbe Nädelchen aus A.; F. 258°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2425—32. 1/10. [1/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) Stelzner.

E. Vongerichten, *Über Luteolinmethyläther als Spaltungsprodukt eines neuen Glucosids der Petersilie.* Das in der Petersilie, in kleinerer Menge auch in der Sellerie vorkommende Glucosid *Apiin* liefert bei seiner Spaltung das *Apigenin*, $C_{15}H_{10}O_5$, welches von Perkin (J. Chem. Soc. London **71**. 805; C. **97**. I. 653; II. 312. 495) als *1,3,4'-Trioxyflavon* (I.) erkannt und kürzlich von Czajkowski, St. v. Kostanecki und Tambor (S. 335) aus Phloracetophenontrimethyläther und Anissäureäthylester synthetisiert wurde. — Im Stengel und Kraut der Petersilie findet sich jedoch noch ein anderes Glucosid, das sich vom Luteolin herleitet und die Ursache ist, dafs nicht völlig einheitliches Apigenin bei der Kalischmelze *Protokatechusäure*, $(HO)_2^{3,4}\cdot C_6H_3(COOH)^1$, liefert. Das neue Glucosid konnte, da es in wss. oder alkoh. Lsg. äufserst leicht gelatiniert, nicht rein erhalten werden, doch liefs sich sein Spaltungsprod. mit aller Sicherheit als *Luteolinmethyläther* (II.) identifizieren. Da

I. 

II. 

der Äther bei der Einw. konz. Kalilauge Phloroglucin und keinen Methyläther desselben liefert, so mufs die CH_3-Gruppe im Brenzkatechinrest enthalten sein; hierfür spricht auch, dafs die alkoh. Lsg. des Methylluteolins von $FeCl_3$ schwarzbraun und nicht, wie Verbb., welche die beiden HO-Gruppen des Brenzkatechins in freier Form enthalten, grün gefärbt wird. Farbvermögen besitzt das Methylluteolin ebensowenig wie das Apigenin. — Für die in Formel II. angenommene Stellung des Methyls spricht ferner, dafs bei der Alkalispaltung des Methylluteolins, neben Phloroglucin, nicht

Digitized by Google

Acetovanillin, $(CH_3CO)^1 \cdot C_6H_3(OCH_3)^3(OH)^4$, sondern ein isomeres Phenolketon gewonnen wurde, das mit Kali bei 220° verschm., wie jenes Protokatechusäure liefert, u. jedenfalls das noch unbekannte Acetoisovanillon, $(CH_3CO)^1 \cdot C_6H_3(OCH_3)^4(OH)^3$, ist.

Das Apiin enthält, was bisher noch nicht beobachtet war, 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 120° entweicht; die ältere Formel $C_{27}H_{32}O_{16}$ ist also in $C_{27}H_{30}O_{15} + H_2O$ aufzulösen. Das neue Glucosid, $C_{33}H_{32}O_{16} + H_2O$, ist mithin als *Oxyapiinmethyläther* zu bezeichnen. Da beide Glucoside miteinander die gröfste Ähnlichkeit aufweisen, so dürfte auch in beiden der Zuckerrest an demselben Hydroxylsauerstoff haften, und zwar vermutlich in Stellung 3 des Flavonkernes. Dafs dieser Zuckerrest einem Disaccharid angehört, hat PERKIN vor kurzem (Proceedings Chem. Soc. **16**. 44; C. **1900**. I. 669) nachgewiesen. — Für die Gewinnung des Oxyapiinmethyläthers verwendet man am besten Petersilienkraut, während Petersiliensamen häufig ein sehr reines Apiin ergiebt. Ein Teil des rohen Apiins wird dann mit 100 Teilen Salzsäure der D. 1,04 3 Stdn. erwärmt und liefert ein Rohapigenin, welches mit A. extrahiert wird. Die aus dem A. zuerst ausfallenden Krystalle sind reiner *Luteolinmethyläther*, $C_{16}H_{12}O_6$, wie er auch bei der Methylierung des Luteolins erhalten wird. Nadeln aus A.; F. 250°; fast unlösl. in Ä.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb mit schwach grüner Fluoreszenz; l. in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Ammoniak; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schwarzbraun. — Triacetylderivat, $C_{16}H_9O_6(COCH_3)_3$. Nadeln; F. 195°; zwl. in A.; ll. in Bzl. — Tribenzoylderivat, $C_{16}H_9O_6(COC_6H_5)_3$. Nadeln; F. 235°; wl. in A., leichter in Bzl. — Bei der Methylierung des Monomethyläthers bildet sich der *Luteolintrimethyläther*, dessen alkoh. Lsg. sich mit Na-Methylat intensiv gelb färbt. — Acetyltrimethylluteolin. Nadeln aus A.; F. 174°; die alkoh. Lsg. fluoresziert bläulich. — Durch längeres Kochen des Monomethyläthers mit HJ der D. 1,96 entsteht *Luteolin*, $C_{15}H_{10}O_6$; gelbliche Nadeln; F. 326—328°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün; die Lsgg. in Alkalien und konz. Schwefelsäure sind gelb gefärbt; Na-Amalgam färbt die alkal. Fl. purpurn. — Tetracetylderivat, $C_{23}H_{18}O_{10}$. Nadeln, die bei 212° erweichen und bei 220—222° geschm. sind. — Das Tetrabenzoylderivat, durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen des Luteolins mit Benzoësäureanhydrid auf 150° dargestellt, scheidet sich aus Bzl. als lockere Krystallmasse ab; es erweicht zwischen 130—140°, erstarrt dann wieder und schm. bei 200°. — Als 1 g Methylluteolin mit 30 ccm 35%ig. Kalilauge 2 Stdn. gekocht wurde, liefsen sich aus dem Prod. Phloroglucin, kleine Mengen einer oberhalb 200° schm., in Nadeln krystallisierenden S. und eine als *Acetoisovanillon*, $(CH_3CO)^1 \cdot C_6H_3(OH)^3(OCH_3)^4$, anzusprechende Verb. isolieren; perlmutterglänzende Blättchen aus W.; F. 94—95°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2334—42. 1/10. [19/7.] Privatlab. Strafsburg i/E.) STELZNER.

A. Tschirch und **E. Hiepe**, *Beiträge zur Kenntnis der Senna*. Aus dem wss. Perkolat der Sennesblätter schieden sich gelbe Flocken ab, von starkem, zum Husten reizendem Geruch, in Ä., Toluol wl., in A. ll.; dieselben reduzierten FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Kochen mit verd. Schwefelsäure u. gaben auch die BORNTRÄGER'sche Oxymethylanthrachinonrk. erst nach der Hydrolyse. Aus Sodalsg. fiel der Körper auf Zusatz von HCl schwarz aus und verlor dabei seine Löslichkeit in A. Beim Kochen mit A. blieb ein schwarzer, in NH_3 l., sich wie Sennanigrin (s. u.) verhaltender Körper zurück. — Der in A. l. Teil wurde mit Ä. ausgeschüttelt und aus wss. A. zum Krystallisieren gebracht; seine Zus. ist $C_{14}H_{10}O_5$ und unterscheidet sich daher von dem Emodin durch ein Minus von 1 C. Der Körper scheint sich erst bei obiger Operation abzuspalten. — Die Reindarst. des *Sennarhamnetins* aus dem wss. Perkolat gelang nicht. — Aus den verschiedenen Sennes hergestelltes rotes *Anthraglykosennin* wurde 1. in einen in Ä. l. Anteil, 2. in Aceton l. und 3. in einen unl. Anteil zerlegt, und diese drei Prodd. wurden gesondert unters. — 1. In dem in Ä. l. Teil war *Sennaemodin* enthalten. F. 223—224°, Zus. $C_{15}H_{10}O_5$. Das *Triacetylemodin*,

Digitized by Google

$C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, F. 170°, ist mit dem aus dem Emodin der Aloearten hergestellten Triacylderivat identisch, woraus hervorgeht, daſs auch die beiden Emodine selbst unter einander identisch sind; das Rheumemodin und das Frangulaemodin stimmen ihrerseits wieder mit einander überein. Das Sennaemodin ist wl. in h. A. u. Toluol, l. in Bzl. und Ä. mit gelber Farbe, in konz. H_2SO_4 und NH_3 mit kirschroter Farbe. 0,1 g davon wirkten schon stark abführend. — Die *Sennachrysophansäure*, F. 171 bis 172°, ist l. in Bzl., Eg., A., die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von Fe_2Cl_6 dunkelbraunrot, mit Chlorkalk kirschrot; gegen NH_3 verhält sich die S. in gleicher Weise, wie dies Hesse für die aus Rhabarber herstammende Chrysophansäure angab. Die Zus. der S. entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_4$. — Der dritte, bei der Ä.-Extraktion gewonnene, in Toluol unl. Körper stellt ein amorphes, gelbes Pulver dar, l. in A., es sublimiert und giebt dabei rote, feine Nadeln, F. 163°. Fehling'sche Lsg. wurde vom gelben Pulver erst nach der Hydrolyse reduziert; die Bornträger'sche Rk. fiel gut aus. Nach der Reinigung des gelben Pulvers konnte es aus wss. A. in körnigen Kryställchen $C_{22}H_{18}O_8$ erhalten werden, deren F. über 260° lag. Die Verbindung gab die Chrysaminreaktion, und die alkal. Lsg. fluoreszierte nicht, weshalb sie unter die Oxymethylanthrachinonderivate zu rechnen ist. Sie l. sich mit roter Farbe in konz. H_2SO_4, beim Erhitzen der Lsg. in H_2SO_4 wird sie dunkelbraun. Wird ein Tropfen der H_2SO_4-Lsg. in W. gebracht u. mit NH_3 übersättigt, so färbt sich das W. schön violett, genau so wie Senna- und Aloeemodin. Die Substanz dürfte zu den Emodinglykosiden zu rechnen sein und das zu erwartende Sennaglykosid darstellen. Da der Körper erst nach der Hydrolyse reduziert, so nennen ihn Vff. *Glucosennin*.

2. Der in Aceton l. Teil des Rohanthraglucosennins gab auf Zusatz von PAe. zu der alkoh. Lsg. seines Rückstandes eine hellgelbe, amorphe Substanz von der Zus. $C_{15}H_{10}O_5$, ll. in A. und Eg. Die Verb. ist isomer dem Sennaemodin und wird von Vff. *Sennaisoemodin* genannt. — Der mit PAe. erschöpfte Acetonauszug wurde zur Trockene verdampft und in KOH gel. Das Filtrat mit HCl gefällt und wieder filtriert. Dieses Filtrat gab, mit Ä. ausgeschüttelt und mit Alkalien versetzt, nicht die kirschrote Oxymethylanthrachinonrk. mehr, sondern die orangegelbe Rhamnetinrk. Vff. versuchten, den Körper aus der vom Sennaisoemodin abfiltrierten Fl. rein zu erhalten. Da derselbe mit dem eigentlichen Rhamnetin nicht identisch ist, nennen ihn Vff. *Sennarhamnetin*, dessen Darst. (vgl. o.) aus dem wss. Perkolat jedoch besser ist.

3. Der nach dem vollständigen Erschöpfen mit Ä., Aceton und A. ungel. gebliebene Teil des Anthraglucosennins gab auch an Chlf., Toluol u. dgl. nichts mehr ab, so daſs alle Spaltungsprodd. der Oxymethylanthrachinongruppe entfernt waren. Die Substanz l. sich mit roter Farbe in Alkalien u. NH_3, in H_2SO_4 u. Phenol mit schwarzer Farbe. Nach ihrer weiteren Reinigung durch Lösen in NH_3 und Fällen mit HCl wurde sie als schwarzes Pulver gewonnen, das sich wie das von Tschirch und Pedersen beschriebene Aloenigrin verhielt und daher *Sennanigrin* genannt wurde; kochende HNO_3 führte dasselbe ebenfalls in Chrysaminsäure über. Es enthält daher den Anthrachinonkern. Die Elementaranalysen ergaben vorläufig einen Gehalt von 60,35%, 60,579% u. 60,532% C und 5,03%, 4,973% u. 4,979% H. Als Verunreinigung wurden N-haltige Substanzen festgestellt. Aus dem Sennanigrin kann durch alkoh. Kalilauge Sennaemodin und Sennachrysophansäure erhalten werden.

Um festzustellen, ob die Ausbeuten an Spaltungsprodd. mit dem NH_3-Verf. oder nach einer anderen Methode gröſser seien, wurden die Folia Sennae ebenso behandelt, wie dies Aweng mit der Frangularinde that. Es ergab sich dabei, daſs nach dem letzteren Verf. nicht solche Mengen von Nigrinen gebildet wurden, als bei dem ersteren; die Nigrine dürften wohl als sekundäre Spaltungsprodd. betrachtet werden.

Die Darst. der *Cathartinsäure* aus den Sennesblättern nach dem Verfahren von Gensz führte zu einem braunen, glänzenden Präparat, l. in h. W., wl. in Ä., unl. in Toluol, Bzl. u. Ä. Die wss. Lsg. reduzierte Fehling'sche Lsg. u. gab, mit Ä. aus-

Digitized by Google

geschüttelt, nur schwache Oxymethylanthrachinonrk. Die Cathartinsäure scheint zu den Aweng'schen primären wasserl. Glucosiden in Beziehung zu stehen; ein reiner Körper ist sie keinesfalls. Vff. verglichen dies Präparat mit dem von Merck als „Acidum cathartinicum" in seinen Katalogen aufgeführten hinsichtlich des Gehaltes beider an freien Oxymethylanthrachinonen.

Schliefslich teilen Vff. Verss. zu einer *Wertbestimmung* der Senna, besonders in bezug auf deren Gehalt an Körpern, die die Oxymethylanthrachinonrk. geben, mit. 0,5 g der Droge wurde 5 Min. lang mit 50 ccm alkoh. Kalilauge gekocht, filtriert und dieselbe Droge nochmals 5 Minuten ebenso behandelt. Die vereinigten Filtrate wurden mit 20 ccm verd. HCl angesäuert u. zweimal mit je 100 ccm Ä., und dann die vereinigten äth. Lagg. zweimal mit je 100 ccm verd. NH_3 ausgeschüttelt, wobei letzteres alle Oxymethylanthrachinone aufnahm. Diese Lsg. wurde nun in einem Meſskolben bis 500 ccm aufgefüllt u. spektralanalytisch in dem von Tschirch beschriebenen App. mit einer Normalaloeemodinlsg. (0,01 g zu 500) verglichen. Aus dem Spektralbild der beiden Lagg. unter Berücksichtigung der Schichtendicken kann man den Prozentgehalt der Droge an freien u. durch Hydrolyse abspaltbaren Oxymethylanthrachinonen berechnen. Am meisten enthalten daran Frangula u. Rhabarber und von Sennadrogen die Früchte, die Alexandriner und Tripolitaner Blätter am meisten. Diese Bestimmungen tragen jedoch nur einen vorläufigen Charakter. (Arch. d. Pharm. **238**. 427—49. 31/8. [22/6.] Bern. Pharmazeut. Inst.) Proskauer.

A. Tschirch und **R. Polacco**, *Über die Früchte von Rhamnus cathartica.* Der wss. Auszug der Früchte von Rhamnus cathartica giebt an Ä. einen gelben u. einen orangefarbenen Körper ab, deren Ggw. durch die Kapillaranalyse deutlich zu erkennen ist. Der gelbe Körper, das *Rhamnocitrin* ist vom orangefarbenen durch Lösen des äther. Rückstandes in A. oder Essigsäure zu trennen, worin er unl. ist. Das von Tschirch (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. Nr. 40) in Fruct. rhamni cathartici gefundene Rhamnoxanthin ist mit dem Rhamnocitrin identisch. Das Citrin krystallisiert, ist unl. in W., A., Ä., Bzl., Toluol, Chlf., leichter l. in Aceton u. Eg., l. in Alkalien u. NH_3 mit gelber Farbe u. schwacher Fluoreszenz. Konz. H_2SO_4 l. es mit meergrüner Fluoreszenz. Kupfer-, Blei- und Barytlsg. geben mit der alkoh. Lsg. Ndd. Es reduziert Fehling'sche Lsg. beim Kochen, giebt einen Silberspiegel und färbt sich mit Fe_2Cl_6 tiefgrün, mit Eisenbeize grünbraun und mit Thonerdebeize hellgelb. Die bei 150° getrockneten Krystalle schm. bei 221—222° und sublimieren in gelben Nadeln von gleichem F. Dies spricht gegen die glucosidische Natur der Verb., der man die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ geben kann. Sie bildet ein *Triacetylderivat*, weifse Nädelchen, F. 199—200°. Nach dem Zeisel'schen Verf. liefs sich eine Methoxylgruppe darin nicht nachweisen. Durch Zinn und HCl wurde das Citrin in alkoh. Lsg. nicht reduziert. Sein Verhalten spricht für die Konstitution eines Dihydrotrioxyfluorons oder Dihydrotrioxyxanthons.

Aus der alkoh. Lauge, aus der das Citrin auskrystallisiert war, gelang es, zwei weitere Körper durch Toluol voneinander zu trennen. Das darin unl. *Rhamnolutin* krystallisiert aus A. bei Zusatz von W. in winzigen gelben Nädelchen, ist wl. in Chlf. u. Eg., ll. in A., Ä. u. Aceton u. in Alkalien mit orangegelber Farbe; konz. H_2SO_4 l. es mit meergrüner Fluoreszenz auf, HNO_3 mit tiefroter Farbe; mit Fe_2Cl_6 wird es schwarzgrün. Fehling'sche Lsg. wird stark reduziert, ammoniakalische Silberlsg. liefert einen Spiegel. Die grünbraune Färbung mit Eisenbeize und die kanariengelbe mit Alaunbeize ist schön u. haltbar. F. 260°, Zus. $C_{15}H_{10}O_6$ (isomer dem Luteolin und Fisetin). (Bei alten Früchten besteht die Hauptmenge des wss. Auszuges aus Rhamnolutin.) Sein Acetylprod., F. 182—183°, glänzende weifse Nadeln gab bei der Analyse Zahlen, die für das *Tetraacetylderivat des Rhamnolutins* passen. Letzteres dürfte ein drittes Tetraoxyflavon vorstellen. — Von dem orangefarbenen

Digitized by Google

Körper im wss. Auszuge der Früchte, dem *Rhamnochrysin*, haben Vff. nur wenig gewinnen können. Seine orangegelben Nadeln schm. bei 225—226°, u. die Elementaranalyse läfst vermuten, dafs man es mit einem Oxydationsprod. des Citrins zu thun hat.

Das mit Ä. ausgeschüttelte wss. Perkolat wurde hydrolysiert u. dann wieder mit Ä. ausgeschüttelt. Aus dem in h. A. aufgenommenen Rückstand der äther. Lsg. scheidet sich aufser Rhamnocitrin das *β-Rhamnocitrin* ab, das im allgemeinen die gleichen Rkk. wie das Citrin zeigt; es reduziert viel stärker FEHLING'sche Lsg., wie dieses, und giebt schon in der Kälte einen Silberspiegel; konz. HNO_3 färbt es schön rot (statt braunrot). F. 260°. Im β-Citrin ist keine CH_3O-Gruppe nachweisbar, und es ist kein Spaltungsprod., das etwa durch Hydrolyse des Xanthorhamnins, des Glucosids des Rhamnetins, entsteht. Die Elementarzus. kennzeichnet es als Isomeres des Rhamnocitrins. Das β-Citrin liefert ein bei 190—191° schm. *Diacetylderivat*, mit alkoh. Kalilauge liefs sich Phloroglucin abspalten. — Das β-Rhamnocitrin, sowie ein Teil des Citrins dürfte in glucosidischer Bindung in den Früchten vorhanden sein.

Im ammoniakal. Auszug der Früchte befand sich *Rhamnoemodin*, ein orangeroter Körper, ll. in A. mit tiefgelber, in Alkalien mit roter Farbe; F. 254—255°. Es giebt mit konz. H_2SO_4 und NH_3 die für Frangulaemodin charakteristische rote Färbung. Seine Elementaranalyse führte zu der Zus. $C_{15}H_{10}O_5$. — Im ammoniakal. Auszug war noch eine den Nigrinen zuzuzählende Substanz vorhanden.

Im Auszuge der Früchte, der nach LIEBERMANN u. HÖRMANN mit 85%ig. A. erhalten war, ebenso wie in den bereits mit W. extrahierten u. dann mit A. ausgezogenen Früchten, liefs sich u. a. *Rhamnonigrin* erhalten, das ebenfalls, wie das Alonigrin, mit HNO_3 Chrysaminsäure lieferte. Beim Kochen mit Kalilauge entstand Emodin. Das Rhamnonigrin verhält sich also wie die übrigen Nigrine. Ein grofser Teil des Emodins und der Emodinverbb. dürfte bei der Behandlung der Droge, besonders mit NH_3, in Nigrine verwandelt werden. — Der purgierend wirkende Bestandteil der Rhamnus cathartica ist das Emodin. Das Lutin läfst sich noch 4 Tage nach der Einverleibung im Harn nachweisen.

Aufser obigen Substanzen enthalten die Früchte amorphe Zucker, Pektin und gummiartige Stoffe, Bitterstoffe, Chlorophyll, Fette und einen unter der Epidermis in mehreren Zellen vorkommenden blauen Farbstoff, dessen Zus. noch nicht festgestellt ist. (Arch. der Pharm. **238**. 459—77. 31/8. [30/7.] Bern. Pharmazeut. Inst.)

PROSKAUER.

S. Hoogewerff und **H. Ter Meulen**, *Beitrag zur Kenntnis des Indikans.* Die Blätter von Polygonum tinctorium oder von Indigofera leptostachya werden kurze Zeit mit kochendem W. behandelt und dann mit w. W. erschöpft. Das Filtrat wird mit Ätzbaryt erhitzt, abermals filtriert und durch CO_2 in der Wärme vom überschüssigen Baryt befreit. Man filtriert, dampft im Vakuum zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Methylalkohol auf u. versetzt diese Lsg. mit dem doppelten Volum Ä. Hierdurch werden abermals Verunreinigungen niedergeschlagen, welche kein Indikan enthalten. Die Lsg. in A.-Ä. wird im Vakuum verdampft, der Rückstand in W. aufgenommen u. die so erhaltene Lsg. über Schwefelsäure eingetrocknet. So erhält man reines Indikan in Form orthorhombischer (M. SCHROEDER VAN DER KOLK) Krystalle, welche 3 Mol. W. enthalten, wasserhaltig bei 51° schmelzen, ihr W. über Schwefelsäure im Vakuum verlieren u. wasserfrei bei 100—102° schmelzen. Indikan ist all. in W., A., Methylalkohol, Aceton, wl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2. Indikan wirkt nicht auf FEHLING'sche Lsg., wohl aber auf die von TOLLENS. Indikan schmeckt bitter, dreht links und entspricht der Formel $C_{14}H_{17}NO_6$, wie aus den Analysen der Vff. hervorgeht. Diese Formel bestätigt die Annahme von MARCHLEWSKI. Behandelt man eine wss. Lsg. von Indikan mit Salzsäure, setzt eine Spur Eisenchlorid zu und leitet Luft hindurch, so erhält man 91% des Indigos, welcher sich nach den folgenden Gleichungen berechnet:

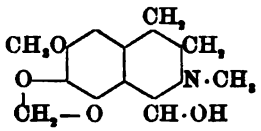
Digitized by Google

$$C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_8H_{12}O_6 + C_6H_7NO,$$
$$2C_6H_7NO + O_2 = 2H_2O + C_{12}H_{10}N_2O_2.$$

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 166—72; Mitt. an d. K. Akad. d. Wiss. Amsterdam. 31/3.* [April.] Chem. Lab. d. polytechn. Schule.) FROMM.

Herman Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen. 6. Mitteilung: Zur Formel des Cotarnins.* Die abnormen Leitfähigkeitserscheinungen und der Umstand, daſs *Cotarnin* in wss. Lsg. sich wie eine äuſserst starke Base verhält, veranlaſsten HANTZSCH und KALB (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3130; C. **1900**. I. 112) zu der Annahme, daſs in dieser Lsg. eine Pseudobase, das *„Pseudocotarnin"*, der Formel I. vorhanden sei. Diese Formel hat nun der Vf. schon vor acht Jahren (J. pr. Chem. **47**. 223; C. **93**. I. 652) gegenüber der Aminoaldehydformel (II.) von ROSER ver-

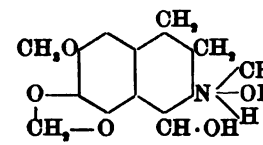
I.



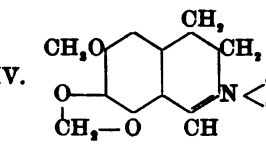
II.

treten, und er ist der Ansicht, daſs die von HANTZSCH und KALB beobachteten Erscheinungen durch eine Isomerisation der Carbinolbase (I.) zum quaternären Ammoniumhydroxyd (IV.) zu erklären seien, wobei seinen früheren Entwickelungen (Ber.

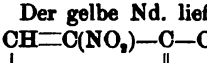
III.



IV.



Dtsch. chem. Ges. **33**. 1715; C. **1900**. II. 269) gemäſs als Zwischenprod. eine Verb. III. anzunehmen wäre. Wachsende Verdünnung der Lsgg. begünstigt hierbei die Rk. I. ⟶ III., während durch Konzentrieren u. Erwärmen der Lsgg., sowie durch Natronlauge und Salze der Übergang III. ⟶ IV. ⟶ I. beschleunigt werden dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2273—74. 1/10. [7/7.] Berlin.) STELZNER.

Herman Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen. 7. Mitteilung: Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen. o-Nitrochinolinjodalkylate* sind durch Anlagerung von Jodalkylen an o-Nitrochinoline nicht erhältlich, weil diese Basen in beiden o-Stellungen zum Stickstoff substituiert sind und deshalb, analog den Beobachtungen von E. FISCHER u. WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 345. 1967; **1900**. I. 541; II. 323) bei den di-o-substituierten, tertiären Arylaminen, Jodalkyl nicht aufnehmen. Der Vf. versuchte deshalb die *Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen*. Bei der Darst. der letzteren bestätigt er die Erfahrungen MARCKWALD's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1884; C. **1900**. II. 337) u. empfiehlt behufs Mäſsigung der Rk. einen Zusatz von Bzl., welcher es ermöglicht, das Gemisch gefahrlos im geschlossenen Gefäſs zu erhitzen. Die Jodalkyle lassen sich hierbei mit Vorteil durch Dialkylschwefelsäureester ersetzen. — Zur Nitrierung wurde *Chinolinäthyliumjodid*, $C_9H_7N \cdot C_2H_5J$, unter Bzl. in die freie Base verwandelt und letztere sofort unter Eiskühlung in verd. Salpetersäure aufgenommen. Die beinahe zur Trockene eingedampfte Nitratlsg. blieb dann in der Kälte einige Stunden mit Salpeterschwefelsäure stehen; aus dem Nitrierungsgemisch wurden die Basen mit Alkali freigemacht und mit Ferrocyankalium (J. pr. Chem. **45**. 176; C. **92**. I. 711) oxydiert. Der gelbe Nd. lieferte durch Krystallisation aus verd. AA. *ana-Nitroäthylchinolon*,  , vom F. 135°. In der Mutterlauge findet sich eine niedriger schm. Verb., die vielleicht das o-Isomere ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2275—77. 1/10. [18/7.] Berlin.) STELZNER.

Digitized by Google

Herman Decker, *Notiz über das Leuchten des N-Äthyl-α-chinolons.* Zerquetscht man die grofsen Krystalle des *N-Äthyl-α-chinolons*, , so leuchten dieselben mit einem bläulichen, an den elektrischen Funken erinnernden Licht auf. Sehr gut ist diese Erscheinung, die sich weder bei homologen, noch bei substituierten Äthylchinolonen wiederfand, zu zeigen, indem man im Dunkeln ein Kölbchen mit Krystallen der Verb. heftig schüttelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2277—78. 1/10. [19/7.] Berlin.) STELZNER.

J. O. Schlotterbeck, *Adlumia cirrhosa, eine neue Protopin liefernde Pflanze.* Adlumia cirrhosa (Alleghanyrebe oder kletternder Erdrauch) gehört zu den Fumariaceen, welche ihrerseits wahrscheinlich nur eine Unterabteilung der Papaveraceen sind. Durch Extraktion der getrockneten, gepulverten, mit Ammoniak durchfeuchteten Wurzel der Pflanze mit Chloroform und Reinigung des Extraktionsprod. erhielt Vf. ein Alkaloid, das aus Essigester in Warzen oder monoklinen Prismen vom F. 207°, das sich als identisch mit *Protopin* aus Bocconia cordata erwies. Wahrscheinlich ist auch das Fumarin aus Fumaria officinalis identisch mit Protopin. (Amer. Chem. J. **24**. 249—53. Ann. Arbor. School of Pharmacy.) POSNER.

A. Rauwerda, *Beitrag zur näheren Kenntnis des Cytisins und einiger seiner Alkylderivate.* (Arch. der Pharm. **238**. 477—80. — C. **1900**. II. 268.) PROSKAUER.

A. Pinner u. **E. Kohlhammer**, *Über Pilocarpin.* Die von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1423; C. **1900**. II. 113) ausgesprochene Vermutung, dafs *Pilocarpin*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, von $KMnO_4$ primär zu einer Oxycarpinsäure, $C_{10}H_{16}O_5N_2$, oxydiert wird, hat sich nicht bestätigt; das Reagens wirkt sowohl in saurer als in alkal. Lsg. schon in der Kälte unter Abspaltung sämtlichen Stickstoffs — zur Hälfte als NH_3, zur Hälfte als Methylamin — ein und erzeugt eine zweibasische Säure $C_8H_{14}O_6$, deren Salze in der Wärme 1 Mol. H_2O abgeben u. in Derivate einer ebenfalls zweibasischen Säure, $C_8H_{12}O_5$, übergehen. Diese Rk. macht es wahrscheinlich, dafs die *Piluvinsäure* genannte Säure $C_8H_{14}O_6$ neben zwei Carboxylen zwei Hydroxyle enthält, die leicht, möglicherweise unter Schliefsung eines Furanringes, W. abspalten. H_2O_2 wirkt auf Pilocarpin ebenfalls schon in der Kälte, wenn auch sehr langsam, ein; so entsteht hierbei wiederum unter Entw. von NH_3, $NH_3 \cdot CH_3$ und CO_2, die Säure $C_8H_{14}O_6$. Chromsäure in schwefelsaurer Lösung verändert in der Kälte das Alkaloid überhaupt nicht; bei Wasserbadtemperatur findet dagegen sehr langsam, ohne dafs NH_3, CO_2 oder $NH_3 \cdot CH_3$ abgespalten wurden, die Bildung einer zweibasischen Säure $C_{11}H_{16}O_5N_2$ statt, die *Pilocarpoësäure* genannt wird. — Die Säuren $C_8H_{14}O_6$ und $C_8H_{12}O_5$ besitzen grofse Ähnlichkeit mit den gleich zusammengesetzten Säuren, die BALBIANO durch Oxydation der Camphersäure mit $KMnO_4$ erhalten hat. — Bei der Einw. des Permanganats auf Pilocarpin beobachtete JOWETT (Proceedings Chem. Soc. **16**. 123; C. **1900**. II. 113) eine von ihm $C_7H_{10}O_4$ formulierte S., bezw. deren Äthylester, $C_9H_{14}O_4$. Den Eigenschaften nach scheint dieser Ester identisch zu sein mit dem Piluvinsäurediäthylester der Vff.; auch in den Analysenzahlen sind die Differenzen nicht grofs. Des weiteren dürfte die *Pyridintartronsäure*, $C_5H_4N \cdot C(OH)(COOH)_2$, von HARDY und CALMELS nichts anderes als Piluvinsäure sein. — Das K-Salz letztgenannter S. ist sehr zerfliefslich, doch in absol. A. wl.; über Schwefelsäure getrocknet, ist es $C_8H_{12}O_6K_2$, bei 100° getrocknet $C_8H_{10}O_5K_2$ zusammengesetzt. — Ag-Salz, $C_8H_{12}O_6Ag_2$. Weifser Nd.; sehr empfindlich gegen Licht und Wärme. — Ba-Salz, $C_8H_{12}O_6Ba$. Amorphes, weifses Pulver; verliert bei 180° $^1/_2$ Mol. H_2O. — Diäthylester, $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$, aus piluvinsaurem K, Bromäthyl und A. bei 100°; Kp_{20}. 181—183°; Kp_{755}. 293°. — Pilocarpoëssäure, $C_{11}H_{16}O_5N_2 + H_2O$. Schon unterhalb 100° schmelzendes Gummi; sll. in W.; wl. in A.; kl. in Ä. — Ba-Salz,

Digitized by Google

$C_{11}H_{14}O_6N_2Ba$. Amorpher Nd. — Das Ag-Salz ist äufserst zers. — Die von den Vff. l. c. beschriebene *Bromcarpinsäure*, $C_{10}H_{15}O_4N_2Br$, wird von Barytwasser erst bei 200° zers. unter B. eines unl. Ba-Salzes und sehr geringer Mengen eines flüchtigen, intensiv nach Buttersäure riechenden, sauren Prod. JOWETT hat, ohne nähere Angaben, l. c. mitgeteilt, dafs bei der Kalischmelze des Pilocarpins Isobuttersäure entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2357—63. 1/10. [23/7.*] Berlin.) STELZNER.

Pharmazeutische Chemie.

J. S. Meulenhoff, *Das Unwirksamwerden von Mutterkorn.* Es herrscht allgemein die Ansicht, dafs Mutterkorn wenig haltbar ist und nach einiger Zeit unwirksam wird. Man giebt deshalb vielfach verschiedenen Mutterkornpräparaten den Vorzug, da diese angeblich haltbarer sein sollen. Vf. fand das bei seinen Verss. nicht bestätigt. Beim Aufbewahren an trockenem Ort in gut geschlossener Flasche blieb Mutterkorn noch nach zwei, selbst nach fünf Jahren völlig wirksam. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 225—33. August.) MUHLERT.

J. Schindelmeiser, *Das Verhalten des Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser.* Das Morphinchlorhydrat wird nach vielen bereits darüber vorliegenden Beobachtungen im Bittermandelwasser zers.; da die Anschauungen der einzelnen Untersucher über die dabei abgeschiedenen Körper auseinander gehen, so hat Vf. die Frage nach den dabei sich abspielenden Vorgängen studiert. Eine Lsg. von Morphinchlorhydrat in Bittermandelwasser, die 6 Tage lang bei zerstreutem Tageslichte in hellem Glase aufbewahrt war, hatte Krystalle abgesetzt und dabei eine saure Rk. u. gelbliche Farbe angenommen. Die mit W. u. wenig A. gereinigten Krystalle teilten die Farbenrkk. mit dem reinen Morphin, die ungereinigten gaben noch die Rk., welche von BOEDECKER für das Oxydimorphin angegeben wird, nämlich Grünfärbung beim Erwärmen der HCl-Verb. mit starker H_2SO_4. Vf. schreibt diese Färbung den Verunreinigungen und nicht dem etwa entstandenen Oxydimorphin zu, denn diese konnten durch W., verd. A. und Ä. entfernt werden. In diesen Fll. l. sich das Oxydimorphin nicht. Die Krystallform glich derjenigen des reinen Morphins, wenn es sich durch langsames Auskrystallisieren aus viel Wasser abscheidet. Die Krystalle bräunen sich zwischen 190—200° und schm. bei 229—230° unter Zers.; sie l. sich in Kalilauge, A. und wenig in Ä. und NH_3. Durch diese Eigenschaften ist erwiesen, dafs beim Stehen von Morphinchlorhydrat mit Bittermandelwasser reines Morphin abgeschieden wird; die Menge der ausgeschiedenen Krystalle scheint in gewissem Verhältnisse zu den Kondensationsprodd. des Bittermandelwassers zu stehen, ferner auch vom Alter des Bittermandelwassers abzuhängen. Aus älterem W. ging die Abscheidung rascher vor sich, als aus frisch destilliertem.

Die Ausscheidung von Krystallen aus einer Lsg. von Morphinchlorhydrat durch Jod- oder Bromkalium, welche von KUNZ-KRAUSE angegeben wurde, hat mit der oben besprochenen nichts Gemeinsames; sowohl die Form der Krystalle (feine zugespitzte Nadeln), als auch ihr Verhalten beim Erhitzen unterscheiden sie von den derben rhombischen Täfelchen der aus Bittermandelwasser erhältlichen Absätze. (Pharm. Centr.-H. **41**. 507—9. 30/8.) PROSKAUER.

A. Ruffin, *Über Handelspepsine und deren Prüfung.* Unter dem Titer eines Pepsins versteht man nach dem französischen Arzneibuche die Anzahl Gramme Fibrin, die 1 g Pepsin peptonisieren kann. Pepsin soll in Frankreich den Titer 20 haben. Von 20 untersuchten Proben hatte eine Probe einen höheren Titer, drei den Titer 20, neun wenigstens annähernd 20, sieben dagegen den Titer 10 und weniger. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 337—41. 15/9. Tourcoing.) WOY.

Digitized by Google

Paul Jacob, *Die Sulfoderivate des p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylesters (Orthoform).* Der Methylester der p-Amido-m-oxybezoësäure erzeugte bei seiner therapeutischen Verwendung schwere Nebenwirkungen, die den vom Vf. hergestellten Sulfoderivaten abgehen. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nur mit dem „alten Orthoform", dem p-Amidoderivat, und nicht mit dem „neuen Orthoform", dem m-Amidoderivat, welches noch giftiger zu sein scheint, als das erstere. Beide Verbb. lassen sich durch ihr Verhalten zu konz. H_2SO_4 in der Wärme voneinander unterscheiden; das „alte" Orthoform liefert dabei eine grüne, das „neue" Orthoform eine weinrote Färbung. Das Auftreten derselben geschieht allmählich.

Zur Darstellung der Sulfoderivate der p-Verb. bediente sich Vf. des von ihm umkrystallisierten Handelspräparates. Die Krystalle schm. bei 120°. Bei Behandlung derselben mit rauchender H_2SO_4, Eingiefsen des Prod. in W. und Abstumpfen mit $BaCO_3$ wird das kryst. *Barytsalz des p-Amido-m-oxysulfobenzoësäuremethylesters*, $C_6H_2 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot COOCH_3 + 3H_2O$, erhalten, aus dem dann die freie S. gewonnen werden kann. Sie krystallisiert in feinen Nädelchen, ist ll. in W., l. in A. und schm. bei 208—209° unter Zers. Das *Natriumsulfonat des p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylesters* ist l. in W. und A. und von neutraler Rk.; es besitzt 1 Mol. H_2O; das *Ca-Salz*, das mit $^1/_2$ Mol. H_2O krystallisiert, ist wl. in k. W. und A., ll. in w. W. und w. A. Das *Ba-Salz* enthält 3 Mol. H_2O, ll. in W., unl. in k. A., mehr l. in 90%ig. w. A.; das *Zn-Salz* enthält 1 Mol. H_2O, feine Nädelchen, l. in W. u. A.; das *Cu-Salz* mit $3H_2O$ krystallisiert schwer und schlecht, ist wl. in W., l. in 90%ig. A.; die alkoh. Lsg. zers. sich sehr schnell.

Das obige Na-Salz ist sehr wenig zersetzlich, es ist aber auch unter den Orthoformverbb. und deren Derivaten das am wenigsten giftige; Vf. bezeichnet es sogar als ungiftig u. empfiehlt seine therapeutische Verwendung an Stelle des Orthoforms. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 210—17. 1/9. [18/7.] Paris.) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel, *Chloralorthoform und Chloralorthoform neu.* p-Amido-m-oxybenzoësäurerester u. m-Amido-p-oxybenzoësäurerester, welche unter dem Namen Orthoform u. Orthoform neu als lokal anästhetisch wirkende Antiseptika empfohlen werden, gehen mit Chloral Verbb. von erhöhter hypnotischer Wirkung ein, die den Vorzug haben, geschmacklos zu sein. Sie werden durch Zusammenreiben molekularer Mengen Ester mit Chloral oder durch Eintragen der Ester in geschmolzenes Chloralhydrat gebildet, sind gelbe, zu Pulver zerreibliche Krusten, swl. in W., ll. in A. und Ä. nicht unkrystallisierbar, spalten beim Erhitzen mit verd. Mineralsäure Chloral ab. (Pharm. Ztg. **45**. 628. 15/8.) WOY.

Analytische Chemie.

G. S. Fraps, *Das häufige Vorkommen von Indikatoren in der Natur.* Vf. zeigt, dafs Indikatoren aufserordenlich oft vorkommen, u. giebt 75 Arten gefärbter Blumen an, die solche enthalten. Er teilt letztere nach den charakteristischen Farbwechseln in vier Klassen und beschreibt ihr Verhalten. (Amer. Chem. J. **24**. 271—76. Juni. Lab. of the N. C. College of A. and M. Arts.) POSNER.

N. N. Kostjamin, *Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.* Vf.'s Methode beruht darauf, dafs beim Versetzen einer Nitratlsg. mit einer höchstens 10—15 Stdn. alten Lsg. von Brucin in reiner Schwefelsäure, D. 1,839—1,840 (1 : 3000), die bis zum Erscheinen einer deutlichen Rosafärbung erforderliche Menge dieser Brucinlsg. abhängig ist von der Menge N_2O_5 in dem W. Das W. mufs nitritfrei sein, event. ist N_2O_3 durch Kochen mit S. zu verjagen. Man versetzt 5 ccm des zu prüfenden W. in einer Porzellanschale unter Umrühren langsam (etwa 2 ccm in der Minute)

Digitized by Google

mit Brucinschwefelsäure, bis die Fl. gleichbleibend hellrosa geworden ist. Der Verbrauch an Brucinschwefelsäure steht in umgekehrtem Verhältnis zum Nitratgehalt des W. Ein Vergleich der nach dieser Methode erhaltenen Resultate mit den nach SCHULZE-TIEMAN gewonnenen ergab recht gute Übereinstimmung:

Verbrauchte Kubikzentimeter Brucinschwefelsäure	Milligramme N_2O_5 in 1 l Wasser	Verbrauchte Kubikzentimeter Brucinschwefelsäure	Milligramme N_2O_5 in 1 l Wasser	Verbrauchte Kubikzentimeter Brucinschwefelsäure	Milligramme N_2O_5 in 1 l Wasser
7,5	1	6,0	8	5,3	15
6,9	2	5,9	9	5,2	16
6,7	3	5,8	10	5,1	17
6,5	4	5,7	11	5,0	18
6,3	5	5,6	12	4,9	19
6,2	6	5,5	13	4,8	20
6,1	7	5,4	14		

(Pharm. Ztg. **45**. 646. 22/8.) WOY.

Launcelot W. Andrews, *Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des Silbers.* Die bisherigen Methoden zur Titration von Silber sind entweder ungenau oder sehr zeitraubend und in ihrer Anwendbarkeit beschränkt. Die Methode von PISANI, eine Lsg. von Jodstärke in Silberlsg., welche suspendiertes Calciumkarbonat enthält, ist sehr ungenau, besonders bei konzentrierteren Lsgg., weil bei der Einw. des freien Jods auf das Silbersalz störende Oxydationsvorgänge auftreten. Der hierbei stattfindende Vorgang ist nach Ansicht des Vf.'s:

$$J_2 + AgNO_2 = AgJ + JNO_2$$

und die hypothetische Verb. JNO_2, die dem Jodmonochlorid entsprechen würde, ist der stark oxydierend wirkende Körper. Die B. desselben u. damit die störenden Nebenrkk. können vermieden werden, wenn man von vornherein der Lsg. ein schwaches Reduktionsmittel, etwa Eisenoxydulsalz oder salpetrige S. in genügender Menge zusetzt, das an sich mit der Jodstärke nicht reagiert. Die Rk. ist dann:

$$2AgNO_2 + 2Fe(NO_3)_2 + J_2 = 2AgJ + 2Fe(NO_3)_3 \text{ oder}$$
$$2AgNO_2 + HNO_2 + J_2 + H_2O = 2AgJ + 3HNO_3.$$

Die geringe Einw. schwach angesäuerter Eisenoxydullsgg. auf Jodstärke kann verhindert werden durch Zusatz von etwas Ferriammoniumsulfat. Die Entfärbung weniger Tropfen Jodstärkelsg. wird dann auf 5—8 Stunden verlangsamt.

Zur Ausführung wird die Silberlsg. schwach mit Salpetersäure angesäuert, deren Menge nicht mehr als 5% betragen darf, da sonst das Ferrosalz oxydiert wird. Sie muſs frei sein von Quecksilber und von den niedrigen Oxyden des Arsens u. Antimons, kann aber Schwefelsäure enthalten. Dann setzt man so viel Ferrosalz zu, daſs wenigstens eben so viel Eisen als Silber vorhanden ist, u. die gleiche Menge Ferrisalz, bezw. mehr, wenn die Lsg. vorher schweflige S. enthielt. Salpetrige S. muſs vorher durch Kochen entfernt werden. Das Gemisch von Ferro- und Ferrisalz wird am besten in Form der Sulfate vorrätig gehalten und kurz vor dem Gebrauch mit einem kleinen Überschuſs von Blei- oder Strontiumnitrat in Nitrate verwandelt. Letzteres kann unterbleiben, wenn weniger als 20 mg Silber pro 100 ccm vorhanden sind. Die Titration wird unter Umrühren und nicht zu schnell ausgeführt. Alle Lsgg. müssen frei von Chlor sein. Ein langsames Verschwinden der Endfarbe, etwa im Verlauf einer Stunde, wird nicht mehr beachtet. (Amer. Chem J. **24**. 256—66. 1/6. Chem. Lab. of the Univ. of Iowa.) POSNER.

Th. Geuther, *Über eine Modifizierung der Welmans'schen Reaktion.* Vf. hat

Digitized by Google

die Bereitung des WELMANS'schen Reagens dahin abgeändert, daſs er 5 g gepulvertes phosphormolybdänsaures Natrium mit 25 ccm W. übergieſst u. sofort 30 ccm reine konz. Salpetersäure, D. 1,39, zugiebt. Das Reagens hält sich etwa ein Jahr gebrauchsfähig. Die Rk. selbst führt Vf. so aus, daſs er in ein tariertes Reagensglas 5 g sorgfältig filtriertes Schweineschmalz, dann 3 g reinstes Chlf. hineinwägt, aus einer 2 ccm-Pipette 20 Tropfen des Reagenzes zugiebt, sofort kurz u. kräftig schüttelt, das Glas bei Seite stellt und die innerhalb von zwei Minuten auftretende Färbung beobachtet. Schon bei 5% Beisatz eines fetten Öles tritt eine deutliche dunkelgrüne Farbung auf. Nach zwei Minuten auftretende Färbungen sind nicht zu berücksichtigen. Die gelbgrüne Färbung eines alten und ranzigen Schweineschmalzes kann zu einer falschen Deutung nicht verführen. (Z. öffent. Ch. **6**. 328—29. 15/9. [5/8.] Kiel.) WOY.

E. Riegler, *Eine neue Methode zum Nachweis des Saccharins, der Salicylsäure oder auch einer Mischung dieser beiden Körper.* Man löst 1—2 cg Saccharin in 10 ccm destilliertem W., dem 2 Tropfen einer 10%igen NaOH zugegeben sind, bringt die Lsg. in einen Scheidetrichter und giebt tropfenweise eine Lsg. von p-Diazonitranilin zu, bis die grüngelbe Farbe der Fl. verschwindet, wobei nach jedem Tropfen zu schütteln ist. Nun schüttelt man mit 10 ccm Ä. durch, läſst die wss. Schicht ab u. giebt 20—30 Tropfen einer 10%igen NaOH zu. An der Berührungstelle zwischen Ätherlsg. und Natronlauge bildet sich ein schön grüner Ring, nach dem Schütteln eine untere wss. gelbbraune u. eine obere grüne äth. Schicht. Läſst man die untere Schicht ab und giebt 5 ccm konz. NH_3 zur äth. Lsg., so entfärbt sich diese, die Ammoniakschicht wird schön blaugrün. Unter den gleichen Versuchsbedingungen zeigt Salicylsäure erst einen intensiv roten Ring, dann eine rote wss., aber farblose äth. Sichicht, welche letztere, nach Ablassen der unteren Schicht, auf NH_3-Zusatz farblos bleibt, während die Ammoniaklsg. rot wird.

Behandelt man 2—3 cg eines Gemisches von Salicylsäure und Saccharin in gleicher Weise, so hat man zuerst einen roten, etwas braun abgetönten Ring, dann eine grüne äth. u. rote wss. Lsg., auf NH_3-Zusatz eine farblose äth. u. violette ammoniakalische Schicht. Die violette Farbe der ammoniakhaltigen Lsg. wechselt in ihrer Tönung je nach dem Verhältnis, in welchem Saccharin und Salicylsäure vorhanden sind. Beide Körper müssen zur Anstellung der Rk. in möglichst reinem Zustande extrahiert vorliegen.

Zur Darst. der p-Diazonitranilinlsg. bringt man in einen 250 ccm-Kolben 2,5 g p-Nitranilin, 25 ccm W. und 5 ccm reine konz. Schwefelsäure, verd. die klare Lsg. mit 25 ccm W., fügt eine Lsg. von 1,5 g Natriumnitrit in 20 ccm W. zu, füllt zur Marke und filtriert. Dieses Reagens läſst sich im Dunkeln sehr lange unzers. aufbewahren; sollte es sich mit der Zeit trüben, so braucht es nur filtriert zu werden. (Pharm. Centr.-H. **41**. 563—64. 20/9.) WOY.

Georg Lebbin, *Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Glykogen.* Die von PFLÜGER u. NERKING (PFLÜGER's Arch. **76**. 531; C. **99**. II. 572) veröffentlichte Methode ist nur eine geringfügige Abänderung der vom Vf. (Pharm. Ztg. **43**. 519; C. **98**. II. 513) ausgearbeiteten Methode. Das Verfahren hat Vf. für Fleischextrakte beibehalten. Muskelfleisch oder Organe sind zu zerkleinern. 20 g Pferdefleisch oder Leber, von geringhaltigeren Fleischarten entsprechend mehr, werden in einer Porzellanschale mit 90 ccm W. und 10 ccm 15%ig. KOH übergossen und auf einem Drahtnetz bis zur vollständigen Lsg. erhitzt, wobei ein geringes Kochen nicht schadet, und die Fl. auf 30—35 ccm eindampft. Man füllt sie auf genau 50 oder 100 ccm auf, gieſst durch Glaswolle, pipettiert 25 ccm in ein Becherglas und giebt 50 ccm alkal. A. zu (90 Gewichtsteile A. und 10 Gewichtsteile 40%iger KOH). Das ausfallende Rohglykogen läſst man möglichst über Nacht absitzen, filtriert und wäscht mit alkal. A. nach. Das Filter wird durchstoſsen, der Filterinhalt mit sd.

Digitized by Google

W. in ein 100 ccm-Kölbchen gespritzt und mit ca. 80 ccm W. ausgewaschen. Man schüttelt den Kolben tüchtig, läßt erkalten, neutralisiert mit 10%igem HCl u. Lackmustinktur, giebt dann noch 3—4 Tropfen der S. zu, versetzt mit 5—10 ccm BRÜCKE'schem Reagens, füllt zur Marke und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit 75 ccm 95%igem A. gemischt, am nächsten Morgen durch ein tariertes Filter filtriert, mit A., dann mit Ä. gewaschen und gewogen, event. verascht u. die Asche in Abzug gebracht. Vf. will mit dieser Methode für die Bestimmung von Pferdefleisch in Fleischwürsten dieselben Ziele erreichen, wie bei der Butterunters. mit der REICHERT-MEISSL'schen Zahl u. behält sich den Ausbau der Methode vor. (Z. öffent. Ch. **6**. 325—27. 15/9. [10/9.] Berlin.) WOY.

E. H. Farrington, *Die Bestimmung von Fett in gesüßter kondensierter Milch durch die Babcock-Methode.* Die Milch (40—60 g) wird auf 200 ccm mit W. verd. und von dieser Fl. die gewöhnliche Menge (17,6 ccm) erst mit 3 ccm Schwefelsäure zentrifugiert. Hierdurch wird der Quark von der Zuckerlsg. getrennt, welche abgegossen wird. Ersterer wird nochmals mit W. durchgeschüttelt u. das Zentrifugieren mit 3 ccm Schwefelsäure nochmals wiederholt. Dann kann in dem Quark mit 10 ccm W. und 17,5 ccm Schwefelsäure die gewöhnliche Fettbestimmung ausgeführt werden. (Amer. Chem. J. **24**. 267—70. 24/7. Dairy School. Univ. of Wisconsin. Madison.) POSNER.

Dioscoride Vitali, *Über die Bestandteile der Digitalis und ihren chemisch-toxikologischen Nachweis.* Vf. erörtert die Frage, wie wohl Digitalis in gerichtlich-chemischen Fällen nachzuweisen sei, und versucht, zu diesem Zweck in mit Digitalis vergiftetem Fleisch Digitoxin, Digitonin u. Digitalin mit den von anderen Forschern entdeckten Reagenzien zu erkennen. Dies gelingt indessen nur beim Digitoxin, welches durch wss. A. aus dem vergifteten Fleisch ausgezogen wird. Das Extrakt wird nach dem Eindampfen mit Bleiacetat und dann mit Natriumsulfat behandelt und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit NH_3, schüttelt es mit Chlf. aus, hebt die Chloroformlsg. ab u. fällt aus derselben das Digitoxin durch die 20-fache Menge eines Gemisches von 1 Tl. Ä. und 7 Tln. PAe. Nach weiterer Reinigung durch A. und Ä. giebt das Digitoxin sehr schön die Rkk. von KELLER und von KILIANI. (Boll. Chim. Farm. **39**. 597—602. 19/9. [Juli.] Bologna. Univ.-Inst. für pharm. und toxikol. Chemie.) FROMM.

Hugo Borntträger, *Einfache Analyse des Wollfettes.* In der Regel handelt es sich beim Wollfett nur um die Ermittelung des Gehaltes an W., Schmutz, Stearin-, Margarin- und Palmitinsäure zusammen, Oleinsäure. Zur Bestimmung von W. und Schmutz trocknet man 1 g des Fettes in einem Becherglase bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht. Alsdann löst man das Fett in etwa 50 ccm absolutem A. auf, filtriert durch ein gewogenes Filter u. trocknet nach dreimaligem Nachwaschen mit h. A. das Filter mit dem Schmutze bei 110°. Man engt die alkoh. Lsg. auf ca. 50 ccm ein und läßt 24 Stunden in der Kälte stehen; es scheiden sich alle festen Fettsäuren aus, während Oleinsäure in A. gel. bleibt. Man gießt ab, wäscht mit k. A. dreimal nach u. trocknet die festen Fettsäuren bei 105° C. bis zum konstanten Gewicht. Die Differenz zu 100% ist die Oleinsäure, die man auch direkt durch Verdunsten des A. und Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht bestimmen kann. Ein so untersuchtes Wollfett ergab: 3% W., 1,5% Schmutz, 33,2% feste Fette, 62,3% Oleinsäure. (Z. anal. Ch. **39**. 505. Sept. [Juni.] Hannover.) WOY.

Hugo Borntträger, *Beitrag zur chemischen Analyse der Guttapercha.* Die Rohguttapercha enthält 1—1,5% W., 3—5% Schmutz, 30,5—83,5% Reingutta $C_{10}H_{16}$, 7—44,5% Alban $C_{10}H_{18}O$, 3—21% Fluavil $C_{40}H_{64}O_2$. Nach Vf.'s Unterss. ist *Fluavil* ein einheitlicher Körper, der bei 105° C. unverändert als farbloses Harzöl

Digitized by Google

überdestilliert, *Alban* dagegen besteht aus drei Körpern, einem bei 200° C. überdestillierenden Harzöl von hellgelber Farbe, einem mit dunkelgelber Farbe bei 250° übergehenden Körper und einem dem Kolophonium sehr ähnlichem Harze, zu etwa 30—40% des Albans.

Für eine praktische Analyse empfiehlt Vf. folgenden Gang: Wasserbestimmung durch Trocknen von 2 g der rohen zerschnittenen Guttapercha in gewogenem Rohre in einem Luftstrome bei 100° bis zur Konstanz. Zur Schmutzbestimmung wird 1 g der Rohgutta mit etwa 50 ccm Bzn. 12 Stdn. lang im Wasserbade in einem tarierten Kölbchen mit Rückflußkühler erhitzt, dann durch ein gewogenes Filter rasch filtriert und das Kölbchen mit h. Bzn. samt dem Filter nachgewaschen, bis das Bzn. beim Verdunsten keinen Rückstand mehr läßt. Das Filter samt dem Kölbchen wird bei 110° C. getrocknet und gewogen. Zur Reinguttabestimmung wird die Benzinlsg. auf etwa 50 ccm eingedampft, mit 100 ccm absolutem A. versetzt, dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade stehen gelassen. Es fällt alle reine Gutta aus, während die übrigen Körper in Lsg. bleiben. Man gießt h. ab in eine gewogene Platinschale oder in ein breites Becherglas, wäscht dreimal mit h. A. nach und trocknet alsdann bei 100° C. Für die Technik gilt der Rest zu 100% als Alban + Fluavil. Zu ihrer Trennung engt man die Fl. auf 50 ccm ein, gießt nach 24 Stdn. die Lsg. des Fluavils ab, wäscht dreimal mit k. A. nach und trocknet bei 80° C. Die Teile des Albans sind durch trockene Dest. zu bestimmen. (Z. anal. Ch. **39**. 502—4. September. [Juni.] Hannover.) Woy.

Neue Patente.*)

Kl. 12 d. Nr. 112395 vom 14/5. 99. [23/8. 1900].

Karl Gustav Hauspach, Neustadt a. d. Haardt, *Filter mit in den Filterraum eingesetzten Siebrohren, welche durch Anschwemmen mit einer Filterschicht überzogen werden.* Durch die eigentümliche Leitung der in das Filter eintretenden Fl. in abwechselnd weitere und engere Räume wird die Gewalt der Strömung gebrochen, ehe sie an die eigentlichen Filterelemente gelangt; die Fl. wird durch schmale Ringspalten gezwungen, sich gleichmäßig auf sämtliche Filterelemente zu verteilen. Die Filterrohre werden mit einer gleichmäßigen Filtrierschicht überzogen u. das Abspülen der Filterschicht verhindert.

Kl. 12 d. Nr. 112396 vom 1/9. 99. [20/8. 1900].

Jéan Marie Gaston Péraud, La Rochelle, *Schlauchfilter.* Das Schlauchfilter besteht aus einer Hülle von Filterstoff, die auf einem viel kürzeren Kern angebracht und hier derart zusammengeschoben ist, daß eine große Filtrierfläche entsteht.

Kl. 12 i. Nr. 114219 vom 22/8. 99. [1/10. 1900].

H. u. W. Pataky, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff.* Nach Berthelot u. Guntz (C. r. d. l'Acad. des sciences **99**. 7) entsteht beim Überleiten von Wasserstoff über mit Chlor gesättigte Holzkohle unter Temperaturerniedrigung Salzsäuregas; indessen ist in dem Salzsäuregas noch Chlor enthalten; auch tritt selbst im Dunkeln Detonation ein, wenn mit Chlor gesättigte Kohle in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht wird. Diese Übelstände werden vermieden, wenn man Chlor und Wasserstoff gleichzeitig in einen mit Kohle gefüllten Raum einführt. Das mit grob pulverisierter Holzkohle gefüllte Apparatensystem aus Thon befindet sich in einem zum Heizen und Kühlen eingerichteten Wasserbade. Beim gleichzeitigen Einführen von Chlor u. Wasserstoff in molekularen Mengen oder unter Vorwalten von Wasserstoff verbindet sich auf der Oberfläche der Kohle das Chlor mit dem Wasserstoffgas zu Salzsäuregas, das durch die Kohle absorbiert wird.

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

Im Anfang wird das Wasserbad etwas angewärmt, später wird eventuell zeitweilig gekühlt. Wenn das Maximum der Absorption der Salzsäure durch die Kohle erreicht ist, wird durch die weitere B. von Salzsäuregas die gebundene Salzsäure in dem Maße von der Kohle abgegeben, als sich neue Salzsäure bildet.

Kl. 12 e. Nr. 113784 vom 7/2. 99. [27/9. 1900].

Ernst Lamberts, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren.* Das durch Erhitzen von Bisulfat und Schwefelsäure entstehende Polysulfat der Formel $MeH_2(SO_4)_2$ läßt sich vorteilhaft als Ersatz für die Verwendung hochkonzentrierter Schwefelsäure zur Darst. organischer Sulfosäuren benutzen. Sein niedriger F. (95 bis 100°) gestattet die allgemeine Anwendung des Polysulfats insofern, als sowohl bei niedrigen Temperaturen unter Anwendung äquivalenter Mengen die Darst. der Monosulfosäuren, wie *Sulfanilsäure, Naphtionsäure, Naphtalin-* und *Anthracensulfosäuren* ermöglicht wird, als auch bei höheren Temperaturen unter Anwendung eines Überschusses die entsprechenden Di-, bezw. Trisulfosäure, z. B. *Benzoldisulfosäure* und *Benzoltrisulfosäure*, erhalten werden können. Die so gewonnenen Sulfosäuren zeichnen sich durch bemerkenswerte Reinheit gegenüber den mittels Schwefelsäure erhaltenen aus. Bei Verwendung von Kaliumpolysulfat sollen bessere Ausbeuten und reinere Polysulfosäuren erhalten werden, als bei Verwendung von Natriumsalz.

Zur Verstärkung der Wirksamkeit konz. Schwefelsäure oder als Ersatz für rauch. Schwefelsäure hat man schon Gemische von Alkalibisulfat mit 16-grädiger Schwefelsäure angewendet (vergl. Bull. Soc. Chim. Paris **25**. 333). Bei dieser Arbeitsweise findet zwar unbeabsichtigt infolge des Erhitzens auf 200—300° eine teilweise B. von Polysulfat unter Abspaltung des Hydratwassers der Schwefelsäure statt, jedoch wirkt dabei hauptsächlich die freie Schwefelsäure. Erst gegen Ende der Rk., wenn alles W. der Schwefelsäure ausgetrieben ist, kommt die Wirkung des entstandenen Polysulfats zur Geltung, welches sich bei höherer Temperatur unter Abspaltung von $SO_3 + H_2SO_4$ zerlegt.

Kl. 12 p. Nr. 113721 vom 1/6. 99. [28/9. 1900].

Georg Cohn, Görlitz, *Verfahren zur Darst. von Acidylderivaten der Leukothioninfarbstoffe.* Das gemäfs Patentschrift 103147 (vgl. C. **99**. II. 503) erhältliche Acetylleukomethylenblau ist durch direkte Acetylierung des Leukomethylenblaues bisher nur in sehr unreinem Zustande dargestellt worden (vgl. LIEBIG's Ann. **230**. 150). Es wurde nun gefunden, daſs man bei der Darst. der Säurederivate des Leukomethylenblaues u. anderer Leukothioninfarbstoffe, auch von den Verbb. mit Metallsalzen, insbesondere den Chlorzinkdoppelsalzen, ausgehen kann; ähnlich wie bei der aus der Patentschrift 65102 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 69) bekannten Acetylierung des Doppelsalzes von Äthoxyamidochinolin. Bei Anwendung der beständigen Schwermetallsalzverbb. statt der zersetzlichen Basen können auſser *Acetylleukomethylenblau* durch Kochen mit Säurechlorid oder Säureanhydrid bei Ggw. von Pyridin oder anderer tertiärer Basen eine Reihe neuer Verbb. dargestellt werden. *Benzoylleukomethylenblau* wird zur Reinigung in verd. Salzsäure gelöst, aus dem Filtrat durch NH_3 gefällt u. nach dem Trocknen aus Bzl.-PAe. umkrystallisiert; schwach gelbliche, krystallinische Substanz, F. 162°; in A. und Ä. wl. Liefert ein *Pikrat*, F. 175—176°, ein Eisenchloriddoppelsalz u. wird in saurer Lsg. durch $FeCl_3$ in Methylenblau übergeführt. *Anisylleukomethylenblau*, harte Krystalle, F. 106—107°. *Valerylleukomethylenblau*, F. 155 bis 156°. *Butyrylleukomethylenblau*, F. 143°. *Propionylleukomethylenblau*, F. 145 bis 146°. *Acetylleukoäthylenblau*, F. 180°. *Acetyl-* und *Benzoylleukomethyltoluthionin*, farblose, gut krystallisierte, beständige Körper. Die Verbb. sollen als Heilmittel gegen Malaria und Nervenschmerzen Verwendung finden.

Kl. 22 b. Nr. 114197 vom 31/7. 98. [1/10. 1900].

(Zus. zu DRP. 108837 vom 15/5. 98. [C. **1900**. I. 1214].)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Umwandlung der Äthylbenzylamidobenzoylbenzoësäure*

Digitized by Google

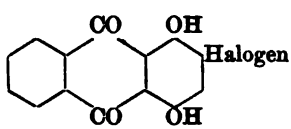
in Äthylbenzylamidoanthrachinon. Die durch Einw. von Äthylbenzylanilin auf Phtalsäureanhydrid in Ggw. von Aluminiumchlorid darstellbare *Äthylbenzylamidobenzoylbenzoësäure* läfst sich wie die Dimethyl-, bezw. Diäthylamidobenzoylbenzoësäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 175° in ein Amidoanthrachinonderivat überführen. Äthylbenzylamidobenzoylbenzoësäure krystallisiert aus A. oder Essigsäure in blafsgelben Nadeln von schwach süfsem Geschmack, F. 172°. *Äthylbenzylamidoanthrachinon*, rote Nadel, F. 131°, in h. A. ll., in k. A. weniger l., in W. swl., färbt Wolle in orangegelber Nuance. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb und giebt beim Verdünnen mit W. einen orangeroten Niederschlag.

Kl. 22 b. Nr. 114 198 vom 31/7. 98. [1/10. 1900].
(Zus. zu DRP. 112 297 vom 15/5. 98. [C. **1900.** II. 655].)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Umwandlung der Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon.* Durch Reduktion z. B. mit Zinkstaub u. Natronlauge entsteht aus der Äthylbenzylamidobenzoylbenzoësäure (vergl. Patentschrift 114 197; vorstehend) *Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure*; krystallisiert aus A. in fast farblosen Krystallen, die am Licht nach u. nach gelb werden, F. 145°. L. in fast allen organ. Lösungsmitteln. Diese substituierte Amidobenzylbenzoësäure läfst sich ebenso wie die Dimethyl-, bezw. Diäthylverb. gemäfs DRP. 112 297 in das entsprechende Amidoanthrachinon umwandeln. Man behandelt nacheinander mit konz. H_2SO_4 und einem Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, und gelangt so zum *Äthylbenzylamidoanthrachinon* (vergl. Patentschrift 114 197; vorstehend).

Kl. 22 b. Nr. 114 199 vom 22/1. 99. [1/10. 1900].
(Zus. zu DRP. 86 150 vom 14/10. 94. [C. **96.** I. 1286].)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Halogenchinizarine mit aromatischen Aminen.* Das Halogenatom der unten beschriebenen Halogenchinizarine von der nebenstehenden Formel ist so beweglich, dafs es durch Einw. von Alphylaminen sehr leicht substituiert wird. Dieses zuerst entstehende Monosubstitutionsprodukt reagiert bei verstärkten Reaktionsbedingungen mit einem zweiten Molekül des angewendeten Amins. Diese beiden Kodensationsprodukte sind identisch mit den in dem Hauptpatent beschriebenen Mono-, bezw. Disubstitutionsprodd. des Purpurins.



Monobromchinizarin wird dargestellt aus in dünner Schicht ausgebreitetem Chinizarin durch Einw. von Bromdämpfen, bis nach etwa 2—3 Tagen kein Brom mehr aufgenommen wird; nach dem Digerieren mit etwas Bisulfit u. Auswaschen krystallisiert man aus Nitrobenzol oder Pyridin; braunrote Blättchen oder Nadeln von schönem Metallglanz, in Nitrobenzol und Pyridin in der Kälte swl., beim Erwärmen sehr reichlich l.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbrot, auf Zusatz von Borsäure violett, mit einem scharfen Spektrum, das dem des Chinizarins sehr ähnlich. In verd. Alkali mit rotblauer Farbe l.; beim Schmelzen mit Natron entsteht Purpurin. *Monochlorchinizarin*, durch Einleiten von Chlor in die Suspension des Chinizarins in Eg., hat ähnliche Eigenschaften wie das Monobromchinizarin.

Zur Darst. der Kondensationsprodukte mit Aminen erhitzt man entweder das Halogenchinizarin z. B. mit Anilin u. Anilinchlorhydrat auf 90—110° bis ein Tropfen der Schmelze verd. NaOH nicht mehr blau färbt. Oder man erhitzt das Halogenchinizarin z. B. mit Anilin und Borsäure auf 130—140°, bis die Schmelze ihre Farbe nicht mehr ändert. Die Prodd. sind identisch mit den gemäfs DRP. 86 150 aus Purpurin mit den entsprechenden Basen dargestellten.

Schlufs der Redaktion: den 1. Oktober 1900.

Digitized by Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 8. Oktober 1900.

8k. C. 9066. **Farbstoffe**, Verfahren zur Erzeugung von — auf der Faser aus Schwefelfarbstoffen und Nitrodiazokörpern. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 25/5. 1900.

12d. R. 12667. **Filteranlagen**, Rührvorrichtung für —. The Reeves Patent Filters Company, Limited, London, Engl. 24/11. 97.

12d. W. 16322. **Filterpresse**, Schlamm- oder —. Wilhelm Wehrspann, Rethen an der Leine. 26/5. 1900.

12n. G. 14122. **Edelmetalle**, Selbstthätig u. kontinuierlich wirkender Apparat zur Wiedergewinnung der — aus photographischen Rückständen. Dr. A. Goldsobel, K. Jablczynski u. W. Mutermilch, Warschau. 8/1. 1900.

12q. B. 26671. **Nitro- und Azokörper**, Verfahren zur Reduktion von — unter Verwendung von Zinn. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 29/3. 1900.

22a G. 13218. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — der Stilbenreihe. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 27/2. 99.

22c. C. 8768. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blauer — der Gallocyaningruppe. Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz. 16/1. 1900.

22f. C. 8943. **Erdfarben**, Verfahren zur Darstellung von — aus seltenen Erden. Chemische Fabrik Rummelsburg G. m. b. H., Neuweissensee bei Berlin. 30/3. 1900.

22h. B. 25196. **Lack**, Verfahren zur Herstellung eines — aus fettem Öl und Kopalharz. Aug. Philip Bjerregaard, Brooklyn. 25/7. 99.

28a. K. 19243. **Gerben**, Verfahren zum gleichzeitigen — und Buntfärben von Schaffellen, Kalbfellen und ähnlichen leichten Oberlederhäuten mittels Farbholzextrakts. Fritz Kornacher, Frankfurt a. M. 28/2. 1900.

29b. R. 14315. **Wolle**, Apparat zum Entfetten von — mittels flüchtiger Lösungsmittel und zur Destillation der letzteren. Narcisse Rousselle, Verviers, Belgien. 26/5. 1900.

42k. K. 19130. **Quecksilbermanometer**, Zus. z. Pat. 112740. Martin Künzel, Berlin. 2/2. 1900.

57b. G. 13467. **Mehrfarbenphotographie**, Verfahren der — auf einer Platte mit Hilfe einer mehrfarbigen Blende. Dr. Walter Giesecke, Leipzig-Plagwitz. 29/5. 99.

57b. P. 11453. **Chromgelatinemischungen**, Verfahren zur Herstellung besonders lichtempfindlicher —. Plastographische Gesellschaft Pietzner & Co., Wien. 2/4. 1900.

75c. P. 11165. **Selenphotometer** zur Messung aktinischen Lichtes. Joseph Poliakoff, Moskau. 19/12. 99.

78c. B. 26001. **Sprengstoff**, Verfahren zur Herstellung eines —. Georg Beneké, Kingsbury, Engl. 6/12. 99.

85c. D. 10282. **Schmutzwässer**, Verfahren, den mittels Thonerdesalzes und Kalks aus — erhaltenen Schlamm gut filtrationsfähig zu machen. Firma A. L. G. Dehne, Halle a. S. 2/12. 99.

85h. Sch. 15588. **Desinfektionsvorrichtung**. Carl Schinzer, Düsseldorf. 25/1. 1900.

11. Oktober 1900.

12n. D. 10215. **Chromsäure**, Verfahren zur Wiedergewinnung von — aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. Friedrich Darmstädter, Darmstadt. 2/11. 99.

12p. A. 6941. **o-p-Diamidophenol**, Verfahren zur Darstellung einer schwefelhaltigen Leukoverbindung aus — in fester Form. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 13/2. 1900.

12p. T. 6803. **Harnstoffe**, Verfahren zur Darstellung zyklischer —. Dr. Wilhelm Traube, Berlin. 26/2. 1900.

12q. K. 18408. **p-Phenylendiamine**, Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren bezw. Carbonsäuren der unsymmetrisch dialkylierten —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 29/7. 99.

12q. K. 19749. **Anthrapurpurindiacetat**, Verfahren zur Darstellung von —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 20/6. 1900.

22h. K. 19624. **Anstrichmasse**, Verfahren zur Herstellung einer gegen Wasser und Säure beständigen —. Ludwig Krohn, Berlin. 18/11. 99.

22d. K. 19417. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung grünschwarzer, schwefelhaltiger —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 2/4. 1900.

22d. T. 6645. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen —. Joseph Turner, Huddersfield, Grfsch. York, Engl. 8/11. 99.

34a. N. 5170. **Spirituskocher**. Dr. Vincenc Navrátil, Jihlava, Mähren. 24/4. 1900.

34a. Z. 2862. **Koch- und Heizapparat** für flüssige Brennstoffe; Zus. z. Pat. 110874. F. Schuchhardt & Co., Spiritus-Glüh-Licht, G. m. b. H., Berlin. 31/8. 99.

38h. W. 15260. **Holz**, Verfahren und Apparat zum Imprägnieren von —. Sigmund Willner, London. 7/8. 99.

80b. F. 12176. **Mörtel**, Verfahren zur Herstellung von — aus Kalkgerölle führenden Kiesen. Dr. Otto Friz, Nürnberg. 26/8. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch der vissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Digitized by Google

Von **R. FRIEDLAENDER & SOHN** in **Berlin, NW., Carlstr. 11**

sind in sauberen und vollständigen Exemplaren zu beziehen:

Annalen d. Physik u. Chemie 1790—1895. Vollständige Reihe: Journal d. Physik v. Gren, Annalen d. Physik v. Gilbert, Poggendorff, Wiedemann, mit allen Supplem.-Bdn., Beiblättern u. Registern. Gutes Exemplar, in wohlerhaltenen Einbänden. ℳ 3600.—

Annales de Chimie et de Physique. Paris. Depuis le commencement en 1789 jusqu'en 1893 incl., les 6 séries avec toutes les tables, en 341 volumes. Exemplaire complet. ℳ 2400.—

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vollständig von Beginn an, 1868—1898 incl., mit 3 Generalregistern. Geb. u. br. Originalausgabe (kein Nachdruck). ℳ 900.—

Einzelne Bände und Serien sind ebenfalls vorräthig.

Berichte über d. Versammlgn. der Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie, herg. v. Hilger, Kayser, List u. a. J. 1884—1892. 9 Hefte. Nürnberg u. Berlin 1884—93. gr. 8. ℳ 24.—

Bulletin de la Société Chimique et Répertoire. Paris. 1858—1893 compl. ℳ 850.—

Chemical News, ed. by W. Crookes. Vol. 1—40. 1860—79. 4. bd. ℳ 280.—

Chemical Society. Memoirs and Proceedings of the Chem. Soc. 3 vols cplte. 1841—48. London. 8. Lwdb. ℳ 170.—

— Journal and Proceedings of the Chemical Society of London for 1870—1893 incl. With Index. ℳ 320.—

Chemisches Centralblatt. 1830—1897 incl. Vollständiges Expl. ℳ 680.—

Dingler's Polytechnisches Journal. Compl. von Beginn an. Band 1—260. 1820—1885. Mit allen Tafeln und Registern. (2000 ℳ.) gebd. u. brosch. ℳ 700.—

Forschungsberichte über Lebensmittel und forense Chemie. 4 Bde. complt. 1893—97. ℳ 45.—

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1—30. 1862—91 m. 3 Reg.-Bdn. Gebd. ℳ 225.—

Gazzetta Chimica Italiana. Vol. 1—24. 1871—94. (480 ℳ.) ℳ 250.—

Jacobsen's Chem.-techn. Repertorium. Jahrg. 1—22, m. 4 Reg. Berl. 1862 bis 1885. geb. (210 ℳ.) ℳ 80.—

Jahresbericht der reinen Chemie, von Staedel. 9 Bde. 1874—83. (112 ℳ.) ℳ 36.—

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, Liebig, Kopp u. s. w. Von Beginn an: 1822—1885. 67 Bde. m. 4 Reg. geb. ℳ 680.—

Journal für praktische Chemie. Neue Folge von H. Kolbe und u. E v. Meyer. Bd. 1—54. 1870—1896 incl. Vollständig, gleichmässig gebunden. ℳ 450.—

Liebig's Annalen der Chemie, herausg. von Liebig u. Wöhler, mit Geiger u. Liebig's Magazin. Cmplt. 1822—1898 incl. mit allen Suppl.-Bdn. u. Registern. geb. Vollständ. Exemplar, in Originaldruck. ℳ 3500.—

Liebig u. Kopp: Jahresbericht der Chemie. Jahrg. 1—40. Giessen und Braunschw. 1847—1890 m. 3 Registerbdn. Cplt. geb. u. br. ℳ 620.—

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie. Bd. 1—42, für 1855—1896. Mit 3 Registern. Cplt. (763 ℳ.) ℳ 440.—

Zeitschrift für Chemie, Physik u. s. w. Herausg. von Erlenmeyer, Kekulé, Cantor, Fittig u. A. 14 Bde. Cplt. 1858—71 incl. ℳ 320.—

Zeitschrift f. analytische Chemie v. Fresenius. Bd. 1—30. Jahrg. 1862—1891 m. Suppl. u. Registern. geb. ℳ 225.—

Zeitschrift für angewandte Chemie v. F. Fischer. 1887—97. ℳ 110.—

Zeitschrift f. physikalische Chemie herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff. Bd. 1—25. 1887—98. ℳ 480.—

Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie v. Scheibler u. Stammer. Bd. 1—48 m. 4 Regist. 1850—1898. Cplt. (2200 ℳ.) ℳ 1200.—

Zeitschrift, Neue, für Rübenzuckerindustrie von Scheibler, enthält alle Patentschriften etc. Bd. 1—41 incl. mit Reg. 1878—99. 4, mit vielen Tafeln. (1027 ℳ.) ℳ 185.—

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 17.
S. 885—932.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Charles L. Penny, Ein mehrfacher Fettextraktor 885. — Martin H. Ittner, Eine Modifikation der Bunsen'schen Vakuumpumpe 885. — Heinrich Göckel, Ein in allen Lagen zu gebrauchender kompendiöser Hahn mit Quecksilberdichtung 886. — H. u. M. Oesinger, Trockenkasten mit Dampfheizung für konstante Temperatur 886; Trockenkasten mit Luftheizung für regelmäßig verteilte Temperaturen 887.

Allgemeine und physikalische Chemie. Emil Fischer, Eröffnungsfeier des neuen I. chemischen Instituts der Universität Berlin 887. — Roberto Salvadori, Erkennung der hydrolytischen Dissociation etc. 888. — C. A. Lobry de Bruyn, Der physikalische Zustand von in Wasser unlöslichen Stoffen, die in einem gelatinösen Mittel gebildet sind 888.

Anorganische Chemie. A. E. Tutton, Eine vergleichende Unters. der Doppelselenate der Reihe $R_2M(Se_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ 889. — A. Ladenburg, Über das Ozon 889. — Letts und R. F. Blake, Einige Probleme über atmosphärische Kohlensäure etc. 890. — Charles S. Bradley, Neue Siliciumverbb. etc. 890. — Em. Dufau, Krystallisiertes Monocalciumaluminat 890.

Organische Chemie. Peter Bergell, Darstellung des Lecithins 891. — Berthelot, Über die Zersetzung der Salpetersäureester etc. 891. — Leo Vignon, Reduktion der Nitrocellulosen 891. — W. Dieckmann, Über die Acetessigesterkondensation etc. 892. — L. Balbiano und D. Trasciatti, Neues Derivat des Glykokolls 893. — Albert Baur-Thurgau, Über Derivate des Butylxylols 893. — D. Vorländer u. A. T. de Mouilpied, Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigester 894. — Dimiter W. Gerilowski, Über Syndiazotate aus p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure 895. — Th. Curtius, Reduktion von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin 895. — A. Wohl und C. Oesterlin, Über das Benzylhydrazin 895. — Th. Curtius, Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine 896. — A. Wohl u. H. Schiff, Über Diazohydrazide etc. 897. — Th. Curtius u. A. Lublin, Über Nitrobenzalhydrazine 899. — Th. Curtius, Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin 900. — Nathan Moses, Über p-Cyanbenzylchlorid 901. — S. Gabriel und J. Colman, Umlagerung der Phtaliminoketone 902. — J. Bougault, Einwirkung von Jod etc. auf Styrol und Safrol 903. — J. Walther, Zur Wertbestimmung des Citronenöles 903. — Richard Meyer, Über gefärbte Schwefelverbb. der Di- und Triphenylmethanreihe 903. — Richard Meyer und J. Szanecki, Über ge-

Digitized by Google

färbte Schwefelverbb. der Di- und Triphenylmethanreihe 904. — Paul Cohn und Armin Fischer, Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus p- und o-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen 904. — C. Crivelli und St. v. Kostanecki, Über das β-Methyl-2-oxychromon 905. — C. Liebermann u. L. Flatow, Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester 905. — Josef Landau, Über Tridioxybenzoylenbenzol 907; Über gemischte Ester der Cochenillesäure 907; Über Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenillesäure 908. — D. Vorländer und C. Köttnitz, Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester 909. — Fritz Saulmann, Über einige Thiazoline etc. 910. — S. Grossmann und St. v. Kostanecki, Über das 4'-Oxyflavon 911. — St. v. Kostanecki u. A. Seifart, Über das 2,2'-Dioxyflavon 911. — P. Pfeiffer, Nitriladditionen an Trichlortripyridinchrom etc. 912. — F. Ullmann u. E. Naef, Über Amidonaphtakridiniumverbb. 912. — Amé Pictet und B. Athanasescu, Über das Laudanosin 913. — F. Ullmann und P. Wenner, Über Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel 914. — Amé Pictet u. A. Rotschy, Über inaktives Nikotin 914. — Amé Pictet, Über die Reduktion des Nikotyrins zu inaktivem Nikotin 914. — J. Habermann u. R. Ehrenfeld, Über Proteïnstoffe 915.

Physiologische Chemie. Th. Bokorny, Über das Myrosin 915; Zur Kenntnis des Myrosins 915. — Georg Barth, Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens 915. — E. Schulze, Umsatz der Eiweifsstoffe in der lebenden Pflanze 916. — W. His d. J. und W. Hagen, Kritische Unterss. über den Nachweis von Harnsäure etc. 917. — M. Nencki und J. Zaleski, Unterss. über den Blutfarbstoff 917. — An. Medwedew, Darstellung der Glykocholsäure aus Rindergalle 918. — Franz Erben, Die chemische Zusammensetzung menschlichen Chylusfettes 918. — Otto Naegeli, Zur Aciditätsbestimmung des Harns 919. — Motonosuke Goto, Über die Lösung der Harnsäure durch Nukleïnsäure etc. 919. — R. Kobert, Über einige interessante Harne 919. — E. Salkowski, Über die Gärung der Pentosen 920. — E. Pflüger, Über die Gesundheitsschädigungen, welche durch den Genufs von Pferdefleisch verursacht werden 920. — Richard Weigert, Verhalten der in Äther löslichen Substanzen des Blutes bei der Digestion 921. — D. Lawrow, Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Tierkörper 921. — Bernhard Schöndorff, Entstehung von Glykogen aus Eiweifs 921.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Armand Gautier, Natur der in der Pariser Luft aufgefundenen brennbaren Nebengase 921. — P. Vieth u. M. Siegfeld, Acidität der Milch 922. — Jos. Hanuš und Alb. Stocký, Chemische Einwirkung der Schimmelpilze auf die Butter 922. — Balland, Über die zur Verbesserung dienenden russischen Mehle 923. — Vandevyver-Grau, Bestimmung der spezifischen Wärme von Fetten 923.

Technische Chemie. Karl Zulkowski, Beurteilung des Glases auf stöchiometrischer Grundlage 924. — P. R. Pekelharing, Brixbestimmung von Sirupen 924; Zurückgehen des Zuckers durch die invertierende Wirkung von Salzen 924. — Benno Kohlmann, Durch verunreinigte Luft verursachte Störungen in photographischen Betrieben 924.

Bibliographie 925. — **Neue Patente** 926.

Namenregister.

Athanasescu, B. 913.
Balbiano, L. 893.
Balland 923.
Barth, G. 915.
Baur-Thurgau, A. 893.
Bergell, P. 891.
Berthelot 891.
Blake, R. F. 890.
Bokorny, T. 915.
Bougault, J. 903.
Bradley, C. S. 890.
Bruyn, C. A. L. de 888.
Cohn, P. 904.
Colman, J. 902.
Crivelli, C. 905.
Curtius, T. 895. 896. 899. 900.
Dieckmann, W. 892.
Dufau, E. 890.
Ehrenfeld, R. 915.
Erben, F. 918.
Fischer, A. 904.
Fischer, E. 887.
Flatow, L. 905.
Gabriel, S. 902.
Gautier, A. 921.
Gerilowski, D. W. 895.
Göckel, H. 886.
Goto, M. 919.
Grossmann, S. 911.
Habermann, J. 915.
Hagen, W. 917.
Hanuš, J. 922.
His d. J., W. 917.
Ittner, M. H. 885.
Kobert, R. 919.
Kohlmann, B. 924.
Kostanecki, S. v. 905. 911.
Köttnitz, C. 909.
Ladenburg, A. 889.
Landau, J. 907. 908.
Lawrow, D. 921.
Letts 890.
Liebermann, C. 905.
Lublin, A. 899.
Medwedew, A. 918.
Meyer, R. 903. 904.
Moses, N. 901.
Mouilpied, A. T. de 894
Naef, E. 912.
Naegeli, O. 919.
Nencki, M. 917.
Offergeld, H. 921.
Oesinger, H. 886. 887.
Oesinger, M. 886. 887.
Oesterlin, C. 895.
Pekelharing, P. R. 924.
Penny, C. L. 885.
Pfeiffer, P. 912.
Pflüger, E. 920.
Pictet, A. 913. 914.
Rotschy, A. 914.
Salkowski, E. 920.
Salvadori, R. 888.
Saulmann, F. 910.
Schiff, H. 897.
Schöndorff, B. 921.
Schulze, E. 916.
Seifart, A. 911.
Siegfeld, M. 922.
Stocký, A. 922.
Szanecki, J. 903. 904.
Trasciatti, D. 893.
Tutton, A. E. 889.
Ullmann, F. 912. 914.
Vandevyver-Grau 923.
Vieth, P. 922.
Vignon, L. 891.
Vorländer, D. 894. 909.
Walther, J. 903.
Weigert, R. 921.
Wenner, P. 914.
Wohl, A. 895. 897.
Zaleski, J. 917.
Zulkowski, K. 924.

Digitized by Google

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 17.** **24. Oktober.**

Apparate.

Charles L. Penny, *Ein mehrfacher Fettextraktor.* Der im Original abgebildete Apparat unterscheidet sich wenig vom SOXHLET-App. Neu ist die Anordnung, welche erlaubt, eine gröfsere Anzahl von Proben zu gleicher Zeit, in einer Operation mit derselben extrahierenden Fl. zu behandeln. Die Proben werden in einem cylinderförmigen Gefäfs bis zu 50 Stück gleichzeitig extrahiert u. die Extraktmenge aus der Gewichtsdifferenz berechnet. Als Extraktionsmittel empfiehlt Vf. PAe. als besser als Ä. (Amer. Chem. J. **24**. 242—49. Juni. Delaware College. Agricultural Experiment-Station.) POSNER.

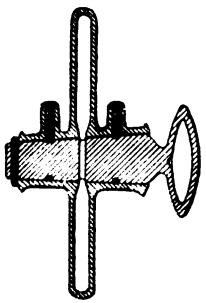


Fig. 37.

Martin H. Ittner, *Eine Modifikation der Bunsen'schen Vakuumpumpe.* Die in Fig. 36 abgebildete Pumpe vermeidet mit Sicherheit das Zurücksteigen von W., das hauptsächlich auf das Vorkommen von Luftblasen im W. und dadurch vorübergehend wechselnden Wasserdruck zurückzuführen ist, und soll ein gutes Vakuum liefern. Ein WURTZ'scher Destillierkolben *A* von 8 Zoll Länge und 8 mm innerem Durchmesser wird mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen und einem hindurchgehenden Glasrohr *c* versehen, das etwa 6 mm Durchmesser und 10 Zoll Länge hat. Es ist an einem Ende, wie in der Figur abgebildet, gebogen und hat eine Ausflufsöffnung von 3 mm Durchmesser. An das untere Ende des Kolbens ist ein Glasrohr angeschmolzen u. durch Gummi mit dem bleiernen Abflufsrohr *d* von 8 mm innerem Durchmesser und 37 Fufs Länge verbunden, das unten S-förmig gebogen ist. Etwa 3 Fufs über dem Kolben befindet sich ein 4 l-Aspirationskolben *B*, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Er trägt das Zufluſsrohr *e* für die Pumpe, das mit der Wasserleitung verbundene Speiserohr *f* u. das beiderseitig offene Rohr *h*. Durch den unteren Tubus des Aspirators geht das Überfliefsrohr *g* bis nahe

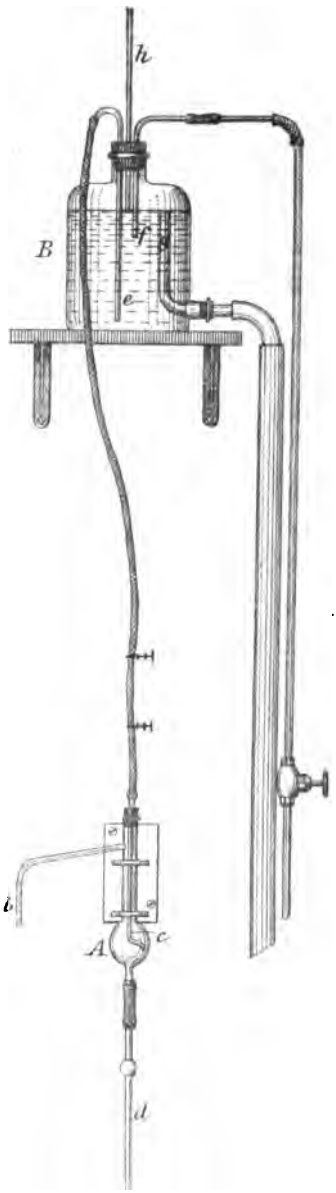


Fig. 36.

Digitized by Google

zum oberen Ende der Flasche, wenig tiefer endigt *h* und etwa 1 Zoll tiefer *f*, während *e* bis fast zum Boden reicht. Der Verbindungsschlauch zwischen Aspirator und Pumpe trägt zwei Quetschhähne, von denen der eine auf die beste Leistungsfähigkeit der Pumpe eingestellt wird und dann unveränderlich bleibt, der andere zum Abstellen des W. benutzt wird. (Amer. Chem. J. **24**. 253—55. 2/5. Jersey City.) POSNER.

Heinrich Göckel, *Ein in allen Lagen zu gebrauchender kompendiöser Hahn mit Quecksilberdichtung.* Der in Fig. 37 abgebildete *Hahn* kann in jeder Lage benutzt werden. Es sind zu dem Zweck in den Hahnschlüssel zwei Rillen eingeschliffen, zu welchen zwei in den Hahnmantel eingeschmolzene, kurze Röhrenstücke führen, durch welche Quecksilber eingefüllt wird; dieselben werden alsdann mit Korken verschlossen und versiegelt. Um den Schlüssel am Herausfallen zu verhindern, ist derselbe kurz hinter dem Mantel mit einem Loch versehen worden, durch welches ein Sperrstift eingeführt wird. Der Hahn ist von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 961. [18/9.].) RUFF.

H. u. M. Oesinger, *Trockenkasten mit Dampfheizung für konstante Temperatur.* (Gebrauchsmuster Nr. 132282.) Ein parallelepipedischer doppelwandiger Metallkasten, dessen äufsere Wandung, an der Bodenfläche pyramidenförmig auslaufend, in einen Cylinder endigt. Der sich verengende Teil wird halb mit Siedeflüssigkeit gefüllt, so

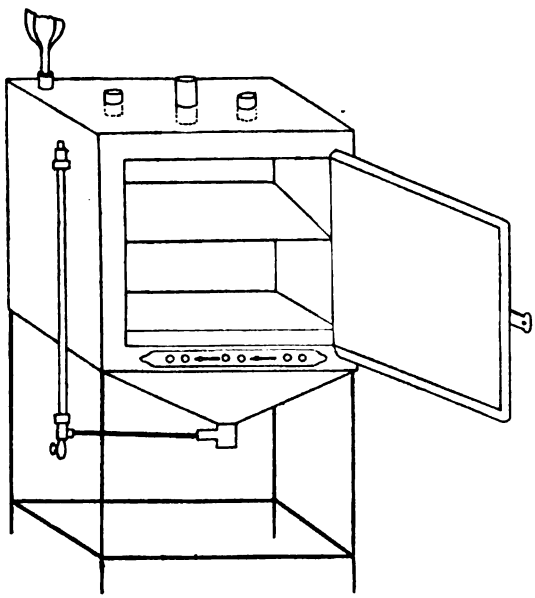


Fig. 38.

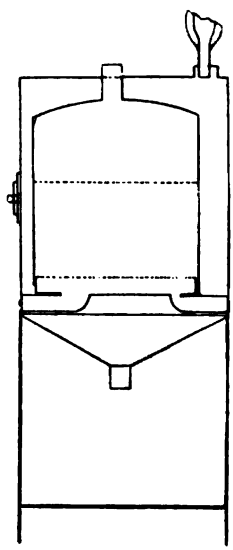


Fig. 39.

dafs die Dämpfe den Trockenraum umspülen, ohne dafs derselbe mit der Fl. direkt in Berührung kommt. In der Decke der äufseren Wandung ist eine für den Kühler bestimmte Öffnung so angebracht, dafs die kondensierte Fl. zurückfliefsen kann, ohne die Wände des Trockenkastens zu berühren; die Decke des letzteren ist gewölbt, damit dort kondensierte Fl. abfliefse. Der Abzug der feuchten Luft geschieht durch den an der Decke angebrachten Schornstein. An Hinter- und Vorderwand verteilte, durch Schieber verstellbare Lufteinlässe münden in geringer Entfernung auf eine

Digitized by Google

horizontale, siebförmig durchlöcherte Metallplatte, welche die Luft gleichförmig auf den ganzen Querschnitt des Trockenraums verteilt. Ein Wasseranzeiger mit unten befindlichem Ablaufhahn erlaubt, die Siedeflüssigkeit zu entfernen und durch eine andere zu ersetzen. (Strafsburg i/E. 29/9. 1900.) ARENDT.

H. und M. Oesinger, *Trockenkasten mit Luftheizung für regelmäfsig verteilte Temperaturen.* (Gebrauchsmuster Nr. 132283.) Der Zwischenraum eines doppelwandigen parallelepipedischen Metallkastens wird durch Heizgase durchstrichen, ohne dafs der innere Kasten mit der Flamme in Berührung kommt; letztere ist von einem in der Mitte des äufseren Kastenbodens angeordneten Hohlkegel umgeben und erhitzt eine im Zwischenraum des doppelten Bodens befindliche u. an der unteren Aufsenwand fixierte Kupferplatte in Form eines Uhrglases. Die gebildeten Gase u. die mit-

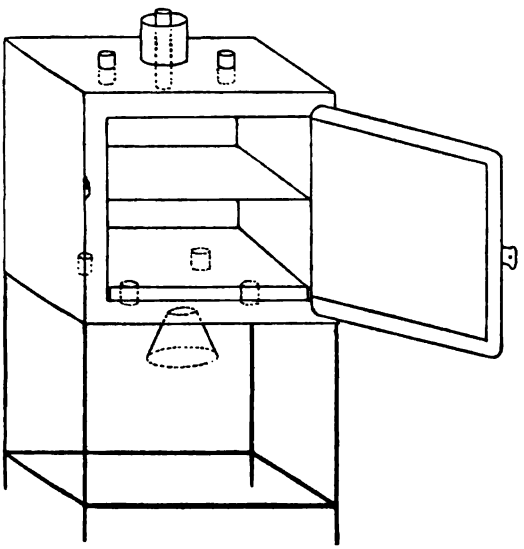


Fig. 40.

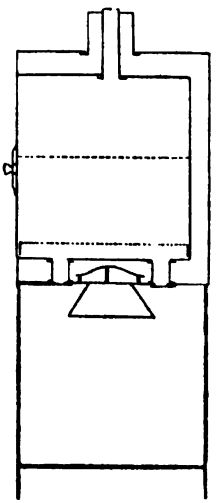


Fig. 41.

gerissene Luft erwärmen, durch den Zwischenraum der Doppelwandung strömend, den Trockenraum und entweichen durch einen ringförmigen Schornstein, der die Luftabfuhr des Trockenkastens umgiebt und als künstlicher Zug wirkt. Die Lufteinfuhr in das Innere geschieht durch verstellbare Bodenöffnungen, die, zwecks besserer Verteilung der Luft, auf eine den Boden des Kastens überdeckende Siebplatte münden. Die eintretende Luft ist nicht durch die von der Flamme gebildeten Wasserdämpfe verunreinigt, da diese durch den die Flamme umgebenden Hohlkegel gezwungen werden, in den Hohlraum zu treten. (Strafsburg i/E. 29/9. 1900.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Emil Fischer, *Eröffnungsfeier des neuen I. chemischen Instituts der Universität Berlin.* In der bei der Eröffnungsfeier am 14. Juli gehaltenen Rede giebt Vf. einen Rückblick auf die geschichtliche Entw. des genannten Berliner Instituts. Männer wie KUNKEL, FRIEDRICH HOFFMANN, GEORG ERNST STAHL, JOHANN HEINRICH POTT, KARL NEUMANN, hatten in Berlin bereits erfolgreich gewirkt, als 1753 dem ANDREAS SIGISMUND MARGGRAF das neu gegründete Laboratorium der Akademie

Digitized by Google

übertragen wurde. MARGGRAF's Nachfolger waren CHARLES ACHARD, MARTIN HEINRICH KLAPROTH und EILHARD MITSCHERLICH; aber erst AUGUST WILHELM HOFMANN richtete 1864 ein grofses Unterrichtslaboratorium ein, und dieses wurde, weil den Bedürfnissen nicht mehr genügend, nunmehr aufgegeben und unter Vf.'s Leitung durch ein neues bedeutend gröfseres ersetzt. — Zum Schluſs erörtert Vf. die Frage nach der Nützlichkeit derart grofser, die Chemie zentralisierender Institute. (Sep. v. Vf. Berlin.) RUFF.

Roberto Salvadori, *Erkennung der hydrolytischen Dissociation mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit.* Fügt man zu der Lsg. eines hydrolytisch dissociierten Salzes die Säure oder die Basis des Salzes, so wird dadurch die Hydrolyse zurückgedrängt. Wenn man zu einem nicht hydrolysierten Salz des gleichen Typus dieselbe Säure oder Base zusetzt, so wird die Leitfähigkeit des Salzes nur insofern geändert, als dadurch seine elektrolytische Dissociation herabgedrückt wird. War aber auch hydrolytische Dissociation vorhanden, so ist die Verminderung der Leitfähigkeit stärker. Vf. mafs die Änderung der Leitfähigkeit von Bariumnitratlsgg. in W. und in $^1/_{100}$ n. Salpetersäure. Die Differenz ergab die Leitfähigkeitsänderung des Salzes durch die S. Die Differenz war dieselbe wie beim Bariumnitrat, als konz. Lsgg. von Kupfernitrat in reinem W. und in $^1/_{100}$ n. Salpetersäure gemessen wurden. Da Bariumnitrat nicht hydrolytisch gespalten wird, kann auch beim Kupfernitrat die Spaltung nicht merklich sein, so lange die Lsgg. konz. sind. Nur bei sehr grofsen Verdünnungen ist die Differenz beim Kupfernitrat gröfser als beim Bariumnitrat, was auf eine nicht sehr grofse hydrolytische Spaltung des ersteren in den verdünntesten Lsgg. deutet. Beim Bleinitrat sind die Differenzen sogar kleiner als beim Bariumnitrat selbst in den verdünntesten Lsgg. Beim Kaliumcarbonat steigt die Differenz zwischen der Leitfähigkeit der gleich konz. Lsgg. in reinem W. und in $^1/_{100}$ n. Kalilauge bei zunehmender Verdünnung des Carbonats sehr erheblich an, woraus auf die zunehmende Hydrolyse zu schliefsen ist. Quantitative Ergebnisse sind bisher auf diesem Wege noch nicht erhalten worden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 9. II. 177—80. Göttingen. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

C. A. Lobry de Bruyn, *Der physikalische Zustand von in Wasser unlöslichen Stoffen, die in einem gelatinösen Mittel gebildet sind.* Der Vf. hat beobachtet, dafs viele Stoffe, die in W. unl. Ndd. bilden, in gelatinöser Lsg. kolloidal gelöst bleiben. Diese Erscheinung beruht nicht etwa darauf, dafs in Gelatine die Rkk., die zur B. des Nd. führen, ausbleiben, sondern darauf, dafs die Gelatine die Erhaltung des kolloidalen Zustandes, der unter Umständen auch in reinem W. der B. des Nd. vorausgeht, begünstigt. Zur Ausführung der Verss. stellt man sich aus reinster Gelatine des Handels und der vierfachen Menge W. eine warme Lsg. her, filtriert sie an der Pumpe durch ein BÜCHNER'sches Filter, läfst erkalten, zerschneidet die M. in Würfel von etwa 2 cm Seitenlänge und befreit diese von l. Salzen durch mehrtägiges Lagern in häufig erneutem k. W. Man kann dann die Würfel in einem Gefäfs, an dessen Boden sich einige Tropfen Chlf. befinden, mehrere Monate für den Gebrauch aufbewahren. Aus diesen Würfeln, die etwa 20% Gelatine enthalten, stellt man sich 10%ige Gelatinelsgg. her, die man in der Wärme mit dem gleichen Volum einer $^1/_{20}$—$^1/_{40}$ n. Lsg. des einen der in Rk. zu bringenden Stoffe, z. B. Silbernitrat, zersetzt. In gleicher Weise stellt man sich eine äquivalente Lsg. des anderen Reagens, z. B. Bromkalium, her und vermischt beide.

Kolloidales Silber bildet sich in Gelatine schon durch deren Reduktionswirkung auf Silbernitrat. Beschleunigt wird seine B. durch Zusatz von Formaldehyd. *Kolloidales Quecksilber* läfst sich in Gelatine leicht durch Vermischen gelatinöser Lsgg. von Quecksilberchlorid mit Zinnchlorür darstellen. *Kolloidales Gold* in Gelatine erhält man aus Kaliumgoldchlorid und Oxalsäure in Form prächtig roter Massen, deren

Digitized by Google

Farbe u. Beschaffenheit ganz mit den kolloidalen Goldlsgg. des Cassiuspurpurs oder des Goldrubinglases vergleichbar ist. In analoger Weise wurden in kolloidalem Zustande in Gelatine dargestellt: gelbes Jodblei, ferner zahlreiche Sulfide, Hydroxyde, Silberchromat, Kupferferrocyanid, Berliner Blau, Mangansuperoxyd etc. Es gelang nicht, kolloidale Massen von Calciumoxalat, Ammoniummagnesiumphosphat oder Bariumsulfat darzustellen. Während wasserlöslicher Schwefel, d. h. *kolloidaler Schwefel*, bei der Zers. von Thioschwefelsäure zwar einige Zeit bestehen bleibt, aber sich schnell abscheidet, kann man ihn in Gelatine längere Zeit erhalten, wenn man 10 ccm einer 20%igen Gelatinelsg. mit 5 ccm einer 0,4 n. Thiosulfatlsg. und andere 10 ccm der Gelatinelsg. mit 5 ccm 0,4 n. Salzsäure mischt. Man gießt die beiden Lsgg., deren Temperatur 25—30° ist, zusammen und kühlt schnell durch Eingießen in eine mit Eis gekühlte Schale ab. Die Gelatine bleibt etwa $^1/_4$ Stunde wasserhell und trübt sich erst allmählich. Läßt man die Mischung, statt sie schnell zum Erstarren zu bringen, langsam abkühlen, so tritt die Trübung sehr schnell, aber immer langsamer als in reinem W. ein. — Umgiebt man eine Gelatine, welche nur Chlornatrium enthält, mit einer ziegelroten Gelatine von Silberchromat, so wandert das Chlornatrium in die Chromatgelatine und wandelt das Chromat in ebenfalls kolloidales aber farbloses Chlorsilber um.

Diese Beobachtungen geben auch Aufschluß über die Vorgänge beim *Reifen photographischer Platten*. Das Bromsilber bildet sich erst in kolloidalem Zustand in der Gelatine, und diese bleibt wasserhell. Erst bei sehr langem Lagern oder schnell beim Erwärmen trübt sich die Platte unter Ausscheidung des Bromsilbers. Gleichzeitig wird die Platte lichtempfindlicher. Das führt der Vf. darauf zurück, daß nur die trübe Platte das Licht absorbiert und es dadurch erst befähigt, seine chemische Wirkung auszuüben, während es die durchsichtige Schicht ohne Wirkung durchsetzt. Eine entgegensetzte Ansicht hat Luther (Die chemischen Vorgänge in der Photographie. Halle 1899) vertreten, nach welcher das Reifen auf eine teilweise Reduktion des Silberbromids zu Subbromid durch die organische Substanz der Gelatine zurückzuführen ist. Dem widerspricht, daß das Reifen um so langsamer eintritt, je konz. die Gelatine ist, während doch die Reduktionswirkung in ihr energischer sein müßte. Daß die Trübung sich in konz. Gelatine langsamer herstellt als in verd., ist leicht verständlich. Ferner ist eine Emulsion von Bromsilber in gelatinöser Kieselsäure, also bei Ausschluß jedes Reduktionsmittels lichtempfindlicher als selbst eine gereifte Gelatineplatte. Kieselsäuregallerte, die Silbernitrat, resp. Bromkalium enthält, giebt sofort bei der Vermischung eine porzellanartig trübe Masse, in der man aber keine einzelnen Bromsilberteilchen erkennen kann. Auch Agar-Agar giebt keine durchsichtige Bromsilbergallerte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 236—49. Amsterdam. Juni.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

A. E. Tutton, *Eine vergleichende Untersuchung der Doppelselenate der Reihe $R_2M(Se_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Salze, in welchen M Zink ist.* (Proc. Royal Soc. London **67**. 58—84. — C. **1900**. II. 707.) Arendt.

A. Ladenburg, *Über das Oxon.* IV. Brunck hat in seiner letzten Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1832; C. **1900**. II. 286) Vf.'s Verss. — die aus Jodkalium durch *Oxon* ausgeschiedene Jodmenge betreffend — als nicht beweiskräftig hingestellt und betont, daß nur beim Arbeiten in saurer Lsg. richtige Zahlen für Jod erhalten werden können. Hiergegen zeigt Vf., daß nach seinen Verss. das physikalische und chemische Molekül des Ozons zweifellos 48 ist, und erklärt, daß er die Thatsache, daß die quantitative Bestimmung des Ozons durch Jodkalium nur

Digitized by Google

in saurer Lsg. richtige Resultate liefere, für allgemein bekannt hielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2283—84. 4/7. [1/10.].) RUFF.

Letts u. R. F. Blake, *Einige Probleme über atmosphärische Kohlensäure und über ein neues und genaues Verfahren zur Bestimmung ihrer Menge, geeignet für wissenschaftliche Expeditionen.* Vff. empfehlen folgende Probleme betreffs des *CO_2-Gehaltes der Atmosphäre* allgemeiner Beachtung u. weiterer Unters. 1. Ist SCHLÖSING's Theorie richtig, d. h. wirken die Ozeane als Regulatoren desselben? 2. Welches ist der Einfluſs von Tag u. Nacht auf denselben an der See? 3. Welches ist die Wirkung von atmosphärischen Niederschlägen und besonders von Schneefall, der den CO_2-Gehalt zu vermehren scheint? — Damit solche *CO_2-Bestimmungen* einheitlich und bei Gelegenheit von Expeditionen auch in einfacher Weise sich ausführen lassen, empfehlen die Vff. für die Absorption der CO_2 aus gemessenen Luftquantitäten die Mitnahme abgemesserer Quantitäten Kalilauge von bekanntem CO_2-Gehalt in versiegelten Röhren. Die Lauge wird nach dem Gebrauch nach Möglichkeit in die Röhre zurückgebracht; die später durch Auskochen im Vakuum mit verd. S. ausgetriebene CO_2 wird in einem geeigneten Apparat gemessen. (Chem. News **82**. 149. 28/9. Queens Coll. Belfast.) RUFF.

Charles S. Bradley, *Neue Siliciumverbindungen erhalten durch den Gebrauch des elektrischen Ofens.* Die in Frage stehenden Verbb. sind die *Silicide* des *Calciums*, *Bariums* und *Strontiums*, $CaSi_2$, $BaSi_2$ und $SrSi_2$, sowie das *Silikoacetylen*, Si_2H_2, welches sich aus dem ersten durch Einw. von verd. SS. erhalten läſst. Die genannten Silicide werden den Gleichungen entsprechend:

1. $BaCO_3 + 2SiO_2 + 7C = BaSi_2 + 7CO$
2. $BaO + 2SiO_2 + 5C = BaSi_2 + 5CO$

erhalten, wenn die feingemahlenen Komponenten gemischt und unter Einhaltung der für die B. der Carbide gültigen Bedingungen im elektrischen Ofen erhitzt werden. Dieselben sind weiſse oder blauweiſse Substanzen von metallischem Aussehen und deutlich krystallinischem Bruch, ähnlich demjenigen des Zinks. Dieselben oxydieren sich an der Luft und werden durch W. nach der Gleichung: $CaSi_2 + 6H_2O = Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 10H$ zers., u. zwar das Bariumsilicid rascher denn die anderen. Analysenzahlen werden keine mitgeteilt.

Wird das Calciumsilicid mit verd. SS. behandelt, so bildet sich Silikoacetylen, Si_2H_2, nach der Gleichung: $CaSi_2 + 2HCl = CaCl_2 + Si_2H_2$ — eine gelbe, krystallinische Verb., verschieden von SiH_4 und nicht explosiv. Die Verb. entwickelt mit NaOH Wasserstoff, wird beim Erhitzen an der Luft oxydiert und zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr in amorphes Si u. H_2. Das Strontium und Bariumsilicid gaben kein Silikoacetylen. Die Silicide sind auſserordentlich starke Reduktionsmittel und wurden bereits erfolgreich zur Entfernung von P u. S aus geschmolzenem Stahl verwendet. (Chem. News **82**. 149—50. 28/9. New-York.) RUFF.

Em. Dufau, *Krystallisiertes Monocalciumaluminat*, Al_2O_4Ca, entsteht, wenn ein inniges Gemenge von 100 Teilen stark calcinierter Thonerde mit 60 Teilen wasserfreiem Kalk mittels eines Stromes von 1000 Amp. u. 45 Volt erhitzt werden, feine glänzende Nadeln, D^{20}. 3,671, ritzen nicht Glas, beständig an der Luft, von W. langsam angegriffen; HCl greift das Monocalciumaluminat leicht an, HNO_3, H_2SO_4 u. HF wirken langsamer ein. Fluor ist in der Kälte ohne Einw., beim Erhitzen entstehen unter Erglühen weiſse Dämpfe. Kohlenstoff wirkt erst im elektrischen Lichtbogen unter B. von Calciumcarbid und Aluminiumcarbid ein. Die beiden Carbide werden durch Behandeln mit W. getrennt. — Die Darst. von Polycalciumaluminaten gelang dem Vf. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 541—44. [24/9.*].) HESSE.

Digitized by Google

Organische Chemie.

Peter Bergell, *Darstellung des Lecithins.* Um aus Eidotter *Lecithin* in reinem Zustand zu isolieren, werden 2,2 kg Eidotter mit 10 l 96%ig. A. extrahiert und der Extrakt bei 0° mit 40 g Kadmiumchlorid versetzt. Das krystallinisch ausgeschiedene Kadmiumdoppelsalz wird alsdann mit Ä. extrahiert und darauf in der achtfachen Menge siedenden A. mit ca. 25 g Ammoniumcarbonat zerlegt. Wenn die Rk. deutlich alkal. und die Fl. kadmiumfrei geworden ist, wird heifs filtriert, auf — 10° abgekühlt und das ausgeschiedene Lecithin noch aus Chlf. + Aceton umgelöst. Man trocknet es im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 60—70 g. Aus der alkoh. Mutterlauge lassen sich noch 20—30 g Lecithin gewinnen. — Das trockene Lecithin zersetzt sich erst über 100°. In dem nach obigem Verf. erhaltenen Präparat wurden alle drei Fettsäuren nachgewiesen; das Verhältnis der festen SS. zur Ölsäure war wie 1,4 : 1. Das Platindoppelsalz des Lecithins verliert (entgegen der Angabe von STRECKER) bei scharfem Trocknen seine Ätherlöslichkeit, löst sich jedoch nach Zusatz einiger Tropfen W. zum Ä. sofort wieder auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2584 bis 2586. 1/10. [13/8.] Breslau. Univ.-Klinik.) PRAGER.

Berthelot, *Bemerkungen über die Zersetzung der Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien und über die relative Beständigkeit der Sprengstoffe.* Behandelt man *Äthylnitrat* mit festem KOH bei 100° (Rohr), so wird der A. nicht einfach regeneriert, sondern es entsteht eine braune, humusartige M., welche dem Einwirkungsprod. von KOH auf Aldehyd gleicht. — Wird *Nitroglycerin* mit KOH behandelt, so entsteht neben Kaliumnitrat auch eine beträchtliche Menge Kaliumnitrit. Man kann diese Rk. durch zweierlei Gleichungen erklären, je nachdem man annimmt, ob bei der anfänglichen Darst. des Nitroglycerins ein Aldehyd oder ein analoges Prod. entsteht, oder ob dieser Aldehyd erst bei der Zerstörung des Nitroglycerins durch die Einw. der KOH gebildet wird. Möglicherweise treten beide Rkk. gleichzeitig auf. Die sehr interessanten Beobachtungen von VIGNON über die Nitrocellulosen werfen auf diese Rkk. ein neues Licht. Vf. erwähnt diese Beobachtungen, weil diese Erscheinungen für die Unters. der Beständigkeit und die Aufbewahrung der Sprengstoffe von Interesse sind. Wenn Nitroglycerin oder die analogen Präparate infolge ihrer Darstellungsmethoden eine gewisse Menge Aldehyde u. Salpetrigsäurederivate enthalten, so haben solche Proben geringere Beständigkeit als die von diesen Substanzen freien Proben. Diese Unreinigkeiten, welche mit den gewöhnlichen analytischen Methoden nicht nachweisbar sind, können leicht entstehen, wenn bei der Darst. der Sprengstoffe eine nitrose Dämpfe enthaltende Salpetersäure angewandt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 519—21. [17/9.*].) HESSE.

Leo Vignon, *Über die Reduktion der Nitrocellulosen.* Vf. hat untersucht, wie die bei der Nitrierung von Cellulose u. Oxycellulose entstehenden Nitrooxycellulosen (S. 811) sich gegen reduzierende Agenzien verhalten. Es ergiebt sich, dafs bei der Einw. von Eisenchlorür auf die Nitrooxycellulose die NO_2-Gruppe eliminiert wird, dafs dagegen die Aldehydgruppe intakt bleibt. Das Einwirkungsprod. von Eisenchlorür auf *Nitrooxycellulose* ist also *Oxycellulose.* Das Intaktbleiben der Aldehydgruppen wird durch die B. von Osazonen bewiesen. Die bei dieser Reduktion der Nitrooxycellulose mit Eisenchlorür entstehende Oxycellulose kann nicht durch die Einw. des bei der Reduktion sich bildenden Eisenchlorids auf Cellulose herrühren, wie Vf. durch besondere Verss. beweist. — Bei der reduzierenden Einw. von Schwefelammonium auf Nitrooxycellulose wird dagegen auch die Aldehydgruppe angegriffen, wobei Cellulose und Hydrocellulose entstehen. Dieser Unterschied der Einw. der beiden Reduktionsmittel kann dadurch erklärt werden, dafs bei der Reduktion mit

Digitized by Google

Eisenchlorür die Reduktion in saurer Lsg. erfolgt, wobei Oxydationsprodd. (Fe_2Cl_6 und NO_2) entstehen. Die Einw. von Schwefelammonium erfolgt aber in alkal. Lsg.; die dabei entstehenden Reaktionsprodd.: $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)NO_3$ haben keine oxydierenden Eigenschaften. Das frühere (S. 811) gefundene Resultat, daſs die nitrierten Cellulosen als Derivate der Oxycellulosen betrachtet werden müssen, findet in obigen Unterss. seine Bestätigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 530—32. [17/9.*].) HESSE.

W. Dieckmann, *Über die Acetessigesterkondensation und ihre Umkehrung.* Bei den Verss. über die Alkylierung von cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern hat sich gezeigt, daſs neben den normalen Alkylderivaten in wechselnder, bisweilen vorwiegender Menge die aus diesen unter Ringsprengung gebildeten Alkyladipinsäureester auftreten. Die Theorie dieser Rk. konnte bisher nicht gedeutet werden, da gegen die zunächst angenommene Ringspannung der Umstand spricht, daſs auch acyklische β-Ketocarbonsäureester sich ähnlich verhalten. Die Verss. haben nun ergeben, daſs das Verhalten der β-Ketocarbonsäureester gegen alkoh. Natriumalkoholat in engster Beziehung zu ihrer Acidität steht, daſs die Spaltung um so schwerer eintritt, je stärker die Acidität des β-Ketocarbonsäureesters ist. Hieraus läſst sich nun die theoretische Erklärung ableiten. Der primäre Vorgang bei der Einw. von Natriumäthylat auf β-Ketocarbonsäureester besteht wohl in der B. eines Additionsproduktes. Dieses Additionsprod. kann bei denjenigen β-Ketocarbonsäureestern, in denen das zwischen den Carbonylgruppen stehende Kohlenstoffatom Wasserstoff gebunden enthält, unter Abspaltung von A. in die Natriumverbb. übergehen. Dies ist bei den zwischen den Carbonylgruppen völlig alkylierten Verbb. nicht mehr möglich. Hier zerfallen wahrscheinlich die Natriumalkoholatadditionsprodd. unter Aufnahme von A., worauf das Natriumäthylat aus dem zunächst entstehenden Orthoderivat des (Essig)esters regeneriert wird und unter Wiederholung der gleichen Rkk. unbegrenzte Mengen neutraler 1-3-Dicarbonylverbb. spalten kann:

$$CH_3\cdot C(ONa)(CHR_2\cdot COOC_2H_5)(OC_2H_5) + C_2H_5OH = CHR_2\cdot COOC_2H_5 + CH_3\cdot C(ONa)(OC_2H_5)(OC_2H_5)$$

$$CH_3\cdot C(ONa)(OC_2H_5)(OC_2H_5) = CH_3\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5ONa.$$

Die Spaltung durch Natriumäthylat ist also eine Umkehrung der Acetessigesterkondensation. Sie verläuft in zwei Phasen, deren jede die Umkehrung der entsprechenden Phase bei der Kondensation ist:

I. $CH_3\cdot C(ONa)(OC_2H_5)(OC_2H_5) + HCH_2\cdot COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3\cdot C(ONa)(CH_2\cdot COOC_2H_5)(OC_2H_5) + C_2H_5OH.$

II. $CH_3\cdot C(ONa)(CH_2\cdot COOC_2H_5)(OC_2H_5) \rightleftarrows CH_3\cdot C(ONa)=CH\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$

Die Spaltung tritt um so schwerer ein, je stärker der saure Charakter, je beständiger also die Natriumverb. ist. Hiernach erscheint auch durch die verschiedene Acidität der zu erwartenden Kondensationsprodd. die verschiedene Kondensierbarkeit der homologen Essigester bedingt.

Im experimentellen Teil werden neu beschrieben: *α-Äthylhydroxaminmtsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOC_2H_5$. Aus Äthylbenzylacetessigester (10 g) mit 0,2 g Natrium u. 10 ccm A. bei zweistündigem Kochen. Farbloses Öl vom Kp. 251 bis 253°. — *α-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester*, $H_2\cdot C(-CH_2-CO)(-CH_2-C(CH_3)<COOC_2H_5)$

Digitized by Google

entsteht aus β-Ketohexamethylencarbonsäureester und Jodmethyl. Farbloses Öl von schwachem Geruch. Kp_{17}. 110—111°. Giebt bei der Spaltung mit Natriumalkoholat *α-Methylpimelinsäureäthylester*, $C_9H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{17}. 140°. Diäthylacetessigester liefert in äther. Lsg. beim Kochen mit alkoholfreiem Natriumäthylat ein Natriumsalz und dieses in wss. Lsg. mit verd. Schwefelsäure *γ Acetyldiäthylacetessigester (2,2-Diäthyl-3,5-hexandionsäureäthylester, α-α-Diäthyltriacetsäureester)*, $C_{12}H_{20}O_4$. Schwach gelblich gefärbtes Öl. Kp. 255 bis 260°. Liefert beim Schütteln mit Kupferacetatlsg. ein blaugraues, krystallinisches Kupfersalz, ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in W. Krystalle aus A. vom F. 85°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2670—84. 1/10. München. Chem. Lab. der Kgl. Akademie der Wissenschaften.) POSNER.

L. Balbiano und **D. Trasciatti**, *Über ein neues Derivat des Glykokolls.* (Vorläufige Mitteilung.) 20 g Glykokoll u. 10 g Glycerin wurden im Rohr 24—30 Stdn. auf 150—170° erhitzt; hierbei bleibt das Glycerin unverändert, aus dem Glykokoll wird aber W. und NH_3 abgespalten:

$$11C_2H_5O_2N = 9H_2O + NH_3 + C_{22}H_{34}O_{12}N_{10}$$

So erhält man ein gelbliches Pulver, unl. in W. und A., welches über 250° verkohlt, ohne zu schm. Die neue *Verbindung* $C_{22}H_{34}O_{12}N_{10}$ fällt wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Hornsubstanz auf und zerfällt bei 100° im Rohr mit HCl in Glykokoll und wahrscheinlich Glykolsäure:

$$C_{22}H_{34}O_8N_{10} + 9H_2O = 10C_2H_5O_2N + C_2H_4O_2.$$

Alanin reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Glycerin nicht, Asparagin dagegen nach der Gleichung:

$$2C_4H_8N_2O_3 = C_8H_{10}O_6N_2 + 2NH_3.$$

Die aus Asparagin so entstehende *Verbindung* $C_8H_{10}O_6N_2$ ist amorph und löst sich in W. zu einer fluoreszierenden Fl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2323—26. 1/10. [31/7.] Rom. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Albert Baur-Thurgau, *Über Derivate des Butylxylols.* Das Butylxylol, dessen Derivate teilweise als Moschusersatz Verwendung finden, besitzt die Konstitution $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}$. Dem Vf. ist es gelungen, für eine Reihe von Derivaten, bei denen die Stellung der Substituenten bisher unbekannt war, Konstitutionsformeln festzustellen. Die Systematik des erbrachten Konstitutionsnachweises ist folgende:

Das bei 85° schm. Nitrobutylxylol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2481) liefert bei der Reduktion Butylxylidin vom F. 32°. Durch gemäßigte Nitrierung des letzteren entsteht Nitrobutylxylidin vom F. 89° (während bei weiterer Nitrierung *Dinitrobutylxylidin* [F. 186°] gebildet wird). Das Nitrobutylxylidin vom F. 89° entsteht ferner durch Reduktion des Dinitrobutylxylols vom F. 68° (dargestellt von MEYER durch Nitrieren von Nitrobutylxylol, Dissertation Basel 1894); in dieser Dinitroverb. nimmt also die eine Nitrogruppe dieselbe Stelle ein, wie die Nitrogruppe des bei 85° schm. Nitrobutylxylols. Wird in dem erwähnten Nitrobutylxylidin die Aminogruppe eliminiert, so resultiert ein isomeres, flüssiges Nitrobutylxylol. Es folgt hieraus, daß im *Dinitrobutylxylol* vom F. 68° die beiden Nitrogruppen relativ verschiedene Stellen einnehmen; die Verb. besitzt also die Konstitution $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,4}$.

Für das *zweite* mögliche *Dinitrobutylxylol* bleibt daher nur die Formel $C_6H \cdot (C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}$ übrig. Diese Verb., welche bei 84° schm., ist sowohl durch partielle Reduktion von Trinitrobutylxylol erhalten worden, wie auch durch Entamidierung des oben erwähnten Dinitrobutylxylidins (F. 186°) darstellbar. Für letztere Verb. folgt aus diesem Übergang die 4-Stelle der Aminogruppe, mithin ist auch das *Butylxylidin* vom F. 32° ein 4-Aminoderivat und das *Nitrobutylxylol* vom

Digitized by Google

F. 85° die 4-Nitroverb. Das *nicht krystallisierende Nitrobutylxylol* und ebenso sein Reduktionsprod., das *flüssige Butylxylidin* enthalten daher den Stickstoff an der 2-Stelle gebunden. — Für einige aus dem Butylxylidin vom F. 32° dargestellten Verbb. ergeben sich folgende Formeln: *Butylxylyloyanid* (F. 88°) (DRP. 84 336), $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(CN)^4$. *Dinitrobutylxylyloyanid* (F. 110°; Cyanidmoschus des DRP. 84 336), $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(CN)^4$. *Dinitrobutylxylylaximid* (F. 89°, Azimidmoschus des DRP. 99 256), $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(N_3)^4$.

Die Konstitution des Butylxylylmethylketons (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1344) ergab sich aus folgender Beobachtung. Butylxylylaldoxim (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3647) giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein *Butylxylyloyanid*, welches von dem oben erwähnten verschieden ist (F. 70°); demnach mufs die Cyangruppe in demselben u. also auch die Aldehyd-, bezw. Methylketongruppe in Orthostellung zur Butylgruppe stehen. — Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch eine zweite Reihe von Umwandlungen. Aus Butylxylylmethylketon läfst sich durch Oxydation eine *Butylmethylphtalsäure* (F. 173°) darstellen, welche sich durch die Fähigkeit der Phtaleïnbildung als Homologes der o-Phtalsäure charakterisiert. Beim Erhitzen verliert die S. CO_2 und liefert eine *Butyltoluylsäure* (F. 167°). Diese S. kann nur ein Derivat des m-Butyltoluols sein. Von solchen SS. sind drei bekannt, für die neue S. bleibt nur die Konstitutionsformel des vierten noch möglichen Isomeren übrig, diese ist $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)^3(CO_2H)^6$. Die Butylmethylphtalsäure, aus der sie entsteht, hat daher die Formel $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)^3(CO_2H)_2^{5,6}$ und das *Butylxylylmethylketon*, $C_6H_2 \cdot (C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(CO \cdot CH_3)^6$.

Endlich wurde die Konstitution des Methylketons aus m-Butyltoluol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1345) bestimmt. Dieses Keton liefert bei der Oxydation mit HNO_3 die bekannte S. $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)^3(CO_2H)^4$, durch weitere Oxydation eine Butylphtalsäure. Demnach hat das *Butyltolylmethylketon* die Konstitution $C_6H_3(C_4H_9)^1 \cdot (CH_3)^3(CO \cdot CH_3)^4$.

Butylxylidin, $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NH_2)^4$. Rhombische Prismen. F. 32°. Kp. 256°. Chlorhydrat u. Sulfat zwl. in k. W. Der Thioharnstoff bildet Nadeln vom F. 234°, das Senföl Nadeln vom F. 83°. Das Formylderivat schm. bei 173°, das Acetylderivat bei 81°, das Benzoylderivat bei 233°. — *Nitrobutylxylidin*, $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)^2 \cdot (NH_2)^4$. Schwefelgelbe Nadeln aus A. F. 89°. — *Dinitrobutylxylidin*, $C_6(C_4H_9)^1 \cdot (CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(NH_2)^4$. F. 186°. Zll. in A., Bzl., Lg. Das Monoacetylderivat schm. bei 192°, das Diacetylderivat bei 154°. — *Nitrobutylisophtalsäure*, $C_6H_2(C_4H_9)^1 \cdot (CO_2H)_2^{3,5}(NO_2)^4$. B. Durch Oxydation von Nitrobutylxylol (F. 85°) mit $KMnO_4$. Weifse, lichtempfindliche Nadeln. F. über 300°. — *Dinitrobutyltoluylsäure*, $C_{12}H_{15}O_4N$. B. Durch Einw. 20%ig. HNO_3 auf Nitrobutylxylol vom F. 85°. Die S. schm. bei 219°. — *Flüssiges Nitrobutylxylol*, $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)^2$. Kp_{20}. 158°. Kp_{746}. 258°. D^{21}. 1,042. — *Flüssiges Butylxylidin*, $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NH_2)^2$. Kp. 246°. Die Benzoylverb. schm. bei 206°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2562—69. 1/10. [Juli.] Mülhausen i. E.) PRAGER.

D. Vorländer und **A. T. de Mouilpied**, *Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigester*. Die Rk. führt, wenn man 20 Min. in A. erwärmt, zu dem bereits bekannten, *neutralen Anhydrid der Anilinoessigsäure* (I.), F. 264°; unl.

I. $C_6H_5 \cdot N(-CH_2-CO)-CO-CH_2-N \cdot C_6H_5$ (Ringschluß)

II. $C_6H_5 \cdot N(-CH_2-C(=O)-OH)-CO-C(=O)-NH \cdot C_6H_5$ (Ringschluß)

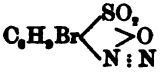
III. $C_6H_5 \cdot N(-CH_2-CO)-HO \cdot C=C \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Ringschluß)

in SS. und Alkalien); arbeitet man dagegen in wasserfreiem Ä. oder Bzl. unter Anwendung von alkoholfreiem Na-Äthylat, so liefern Anilinoessigsäureäthylester und -methylester eine isomere *Verbindung* $C_{16}H_{14}O_2N_2$, die schwach saure Eigenschaften

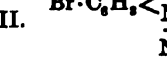
Digitized by Google

besitzt und wahrscheinlich ein Pyrrolinderivat (II. oder III.) ist. Vierseitige Blättchen aus A., die gegen 195° unter teilweiser Zers. schm.; zl. in Aceton, schwerer in A.; wl. in Ä., Chlf., Bzl., ll. in verd. Ätzkali und Soda; mit 20%ig. Kali bildet sich ein öliges K-Salz; $FeCl_3$ färbt die alkal. Lsg. vorübergehend rot; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg.; die anfangs farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Stehen, sowie auf Zusatz von Nitrit, Chromsäure etc. blau, mit rauchender Schwefelsäure bildet sich eine dunkelblauviolette Fl.; Na-Nitrit scheidet aus der salzsauren Lsg. ein rotbraunes Oxydationsprod. ab; Phenylhydrazin erzeugt orangerote Nadeln eines bei 224° schm. Hydrazons. — Benzoylverb., $C_{22}H_{18}O_2N_2$. Nadeln aus verd. A.; F. gegen 168°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2467—70. 1/10. [11/8.] Chem. Inst. d. Univ. Halle.) STELZNER.

Dimiter W. Gerilowski, *Über Syndiazotate aus p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure.* 5 g p-Bromanilin-o-sulfonsäure, gel. in verd. NH_3, wird mit 1,5 g $NaNO_2$ in konz. Lsg. vermischt und in k. verd. H_2SO_4 eingegossen. So entsteht *p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure* (I.), sechsseitige Täfelchen, wl. in W., swl. in A., unl. in Ä., verpufft bei 149°. Wird durch eiskalte Alkalien in Syndiazotate (II.) verwandelt, welche durch Erhitzen ihrer wss. Lsgg. in Antidiazotate (III.) übergehen.

I. 

II.

III. 

Syndiazotate kuppeln direkt, Antidiazotate erst nach dem Ansäuern. *Salze der p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure:* Na-Salze: Synsalz, gelbe Krystalle mit 1 Mol. W.; Antisalz, Wärzchen. K-Salze: Synsalz, Täfelchen mit 4 Mol. W., ll. in W., wl. in A.; Antisalz, dunkle Prismen mit 1 Mol. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2317 bis 2323. 1/10. [24/7.] Sofia. Chem. Lab. d. fürstl. Mil.-Schule.) FROMM.

Th. Curtius, *Reduktion von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin.* Die Darst. des *Benzylhydrazins*, $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$, welche in neuester Zeit sowohl von CURTIUS (J. pr. Chem. **62**. 83; C. **1900**. II. 668) als auch von WOHL u. OESTERLIN (vgl. das folgende Ref.) durch Reduktion von Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, zu Benzalbenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, mittels Na-Amalgam u. Spaltung des letzteren mit Salzsäure durchgeführt wurde, gelingt auch direkt aus dem *Benzalhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2$, wenn man dasselbe in A. l. und bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge 4%ig. Na-Amalgams behandelt. Das Rk.-Prod. wird mit W. gefällt und das ausfallende Öl in Salzsäure gel.; vom unl. Benzaldazin wird abfiltriert und das Filtrat vorsichtig zur Trockne gebracht. Der aus Chlornatrium, Chlorammonium, Diammoniumchlorid, Benzylaminchlorhydrat und Benzylhydrazinchlorhydrat bestehende Rückstand wird mit h. absolutem A. ausgezogen; beim Eindampfen der alkoh. Lsg. scheiden sich dann prismatische, bei 111° schm. Krystalle von salzsaurem Benzylhydrazin ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2459—60. 1/10. [3/8.] Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.) STELZNER.

A. Wohl u. C. Oesterlin, *Über das Benzylhydrazin.* Für die Aufklärung der Konstitution der Diazohydrazide (vgl. das zweitnächste Ref.) wurde ein stark basisches Hydrazin gebraucht, das mit Aldehyden Kondensationsprodd. vom Typus $R \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ liefert. Als für diesen Zweck voraussichtlich geeignet, wurde das *Benzylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$, dargestellt, und zwar durch partielle Reduktion von Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, und Spaltung des so gewonnenen Benzalbenzylhydrazins mit Salzsäure. (Dieses Verfahren ist inzwischen auch von CURTIUS publiziert worden; vgl. S. 668 und das vorstehende Ref.) Für das Zwischenprod. kam neben der angegebenen noch die Formel eines *Azodibenzyls*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, in Betracht; dem Verhalten der Verb. nach, liegt jedoch Benzalbenzyl-

Digitized by Google

hydrazin vor, wenn auch die Entw. von N und B. von Stilben beim Schmelzen darauf hinweist, daſs hierbei eine allmähliche Umlagerung in die Azoform eintritt. — Zur *Darst. des Benzalbenzylhydrazins* trugen die Vff. 27,5 g Na in 72 ccm H_2O bei 30° allmählich in eine Auflösung des Benzalazins aus 75 g Hydrazinsulfat in 1800 ccm A. ein, lieſsen die fast entfärbte Fl. in 4 l W. einlaufen, filtrierten nach kurzem Stehen ab, l. in wenig Bzl. und fällten mit Lg. Blättchen; F. 69—70° unter Entw. von N; wandelt sich beim Aufbewahren in eine ölige, nach Benzaldehyd riechende M. um; zerfällt beim Destillieren in *Stilben*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, und Stickstoff; geht, unter guter Kühlung mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure übergossen, in die Acetylverb. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (luftbeständige Blättchen aus A. + W.; F. 79°) über. — Zur Abspaltung des Benzaldehydrestes wurde das Benzalbenzylhydrazin mit h. verd. Salzsäure übergossen; beim Einblasen von Dampf ging dann Benzaldehyd über, und die Lsg. hinterlieſs beim Eindunsten salzsaures Benzylhydrazin, $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl$; vierseitige Täfelchen aus A.; F. 110°. Versetzt man die konz., wss. Lsg. des Chlorhydrats mit festem Kali, so scheidet sich wasserhaltiges *Benzylhydrazin* als Öl ab, das sich beim Destillieren zers. Wasserfrei erhält man das Hydrazin durch Destillieren des salzsauren Salzes mit Kalk. Wasserklares, ziemlich dickfl. Öl; Kp_{41}. 103°; mischbar mit W., A., Ä.; liefert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck *Dibenzyl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, und Stickstoff; wird in salzsaurer Lsg. von $FeCl_3$ zu *Benzalhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2$, bezw. dessen Spaltungsprodd. Benzaldehyd und Hydrazin oxydiert, während bei der Einw. von Jod auf die Bicarbonatlsg. *Benzyljodid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot J$, entsteht, da das primäre Rk.-Prod. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot J_2$ unter Verlust von HJ und N zerfällt. — Erwärmt man salzsaures Benzylhydrazin einige Minuten mit konz. Natriumnitritlsg., so scheidet sich nahezu in berechneter Menge einer *Verbindung* $C_7H_6ON_2$, *(Nitrosobenzylhydrazin?* vgl. das folgende Ref.) ab; Krystalle aus W.; F. 71°; besitzt weder den unangenehmen Geruch, noch die stark giftigen Eigenschaften der aromatischen Nitrosohydrazine; wird von Benzaldehyd, Acetanhydrid oder 15%ig. w. Natronlauge nicht verändert, von verd. Mineralsäuren dagegen schon in der Kälte unter Wasserabspaltung in ein leicht bewegliches, eigenartig riechendes Öl der Formel $C_7H_7N_2$ umgewandelt, in welchem vielleicht *Benzylaximid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{N}_{N}$, vorliegt. Kp_{28}. 108°; zers. sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; explodiert bei starkem Überhitzen unter Feuererscheinung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2736—41. 1/10. [9/7.*] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Th. Curtius, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine.* Vermischt man unter Eiskühlung die kons. wss. Lsgg. von salzsaurem Benzylhydrazin (vgl. die beiden vorstehenden Reff.) und Na-Nitrit, so erstarrt auf Zusatz einer Spur Mineralsäure die Fl. zu einem Brei von *Nitrosobenzylhydrazin*, $C_6H_5CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$, Blätter oder Nadeln; F. 70°; ll.; aus h. W. unzers. umkrystallisierbar; zeigt die LIEBERMANN'sche Rk.; besitzt stark reduzierende Eigenschaften. — Versetzt man die wss. Lsg. mit Benzaldehyd und säuert mit verd. Schwefelsäure an, so fällt *Benzalnitrosobenzylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, in gelben Flocken aus; F. 89°; identisch mit dem Einwirkungsprod. von N_2O_3 auf Benzalbenzylhydrazin (vgl. S. 688). — Durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure geht das Nitrosobenzylhydrazin in *Benzylazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_3$ (vgl. im vorstehenden Ref. unter *Benzylaximid*) über; stark lichtbrechende, wie Benzylchlorid riechende Fl.; Kp_{20}. gegen 85°; verpufft beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; mischbar mit A. und Ä.; unl. in W.; gegen verseifende Mittel sehr beständig. — Das *Nitroso-p-methylbenzylhydrazin* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$, ist dem niederen Homologen sehr ähnlich; F. 78°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2561—62. 1/10. [13/8.] Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.) STELZNER.

Digitized by Google

A. Wohl und **M. Schiff**, *Über Diazohydraxide u. Bisdiazotetrazone (Oktazone).* Aus Diazobenzolsulfat u. Hippurylhydrazin in wss. Lsg. erhielt CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1263; C. **93**. II. 201) das „Hippurylphenylbuzylen", $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; gleichzeitig wies WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1587; C. **93**. II. 325) nach, daſs derartige Verbb. allgemein, analog der üblichen Darstellungsweise der Diazoamidokörper, aus Diazoniumsalzen und Arylhydrazinen in essigsaurer Lsg. gewonnen werden können. — Für die zahlreichen, auf diesem Wege jetzt erhaltenen Verbb. ist die Nomenklatur unter Bezugnahme auf den dem Kohlenwasserstoff Butylen, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, entsprechenden Stickstoffwasserstoff Buzylen, $NH : N \cdot NH \cdot NH_2$, nicht gut durchführbar, einerseits weil die Bezeichnung der aufgefundenen Isomeren $R_I \cdot N_4H_3 \cdot R_{II}$ und $R_{II} \cdot N_4H_3 \cdot R_I$, Schwierigkeiten machen würde, und andererseits, weil sich gegen die Einführung des Gruppennamens „Buzylen" einwenden läſst, daſs die Stickstoffwasserstoffkette, die zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff in Analogie gestellt wird, nicht die relative Beständigkeit besitzt, die bei der Aufstellung von Radikalen bisher als wesentlich berücksichtigt zu werden pflegte. Eine einfache und übersichtliche Bezeichnungsweise ergiebt sich dagegen, wenn man folgendes berücksichtigt: Die Diazogruppe $R_I \cdot N \cdot \dot{N} \cdot$ verbindet sich mit dem einwertigen Atom oder Rest R_{II}, wenn letzterer stark negativ ist, zu den Diazoniumverbb. $R_I \cdot N(:N) \cdot R_{II}$, in welchen der Komplex $R_I \cdot N(:N) \cdot$ mithin als Base fungiert. Ist R_{II} dagegen selbst basisch oder schwach sauer (z. B. CN), so verhält sich der Rest $R_I \cdot N_2 \cdot$ — nunmehr $R_I \cdot N : N \cdot$ konstituiert — wie das Radikal einer S. Demzufolge zeigen die Diazoamidoverbb., $R_I \cdot N : N \cdot NH \cdot R_{II}$, ausgesprochenen Säureamidcharakter, und es erscheint berechtigt, die Kuppelungsprodd. von Diazoverbb. mit Hydrazinen als Säurehydraxide, bezw. *Diazohydraxide* anzusprechen. Hieraus ergiebt sich dann die Benennung der Isomeren, z. B. $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_4H_3 \cdot C_6H_5$ u. $C_6H_5 \cdot N_4H_3 \cdot C_6H_4 \cdot Br$ als Bromdiazobenzolphenylhydrazid und Diazobenzolbromphenylhydrazid. — Zu entscheiden war nun die Frage, ob diese Körper, wie man bisher ohne weiteres angenommen hat, symm. Hydrazide, $R_I \cdot N : N \cdot NH \cdot NH \cdot R_{II}$, oder etwa asymm. Hydrazide, $R_I \cdot N : N \cdot N(R_{II}) \cdot NH_2$, darstellen. Aus einer Diazoverb. und Hydrazin können primär folgende vier Arten von Zwischenprodd. entstehen: $R_I \cdot NH \cdot N(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot R_{II}$, $R_I \cdot NH \cdot N(OH) \cdot N(R_{II}) \cdot NH_2$, $R_I \cdot N(NH \cdot OH) \cdot NH \cdot NH \cdot NH \cdot R_{II}$ und $R_I \cdot N(NH \cdot OH) \cdot N(R_{II}) \cdot NH_2$; durch Austritt von W. aus diesen vier Typen ergeben sich dann neun verschiedene Formeln für die Diazohydraxide $R_I \cdot N_4H_3 \cdot R_{II}$. Eine Entscheidung zwischen diesen zu treffen, war u. a. dadurch möglich, daſs die Diazohydraxide bei der Oxydation mit $KMnO_4$ unter Zusammentritt zweier Moleküle die höchst explosiven Bisdiazotetrazone (Oktazone) ergeben, die unter Stickstoffverlust leicht in die entsprechenden Diazoamidoverbb. übergehen; aus den isomeren Diazohydraziden, $R_I \cdot N_4H_3 \cdot R_{II}$ und $R_{II} \cdot N_4H_3 \cdot R_I$, wurden hierbei verschiedene Oxydationsprodd. erhalten. Sieht man von der wegen der leichten B. der Diazoamidoverbb. unwahrscheinlichen Annahme ab, daſs in den Oktazonen ein Vierstickstoffring entstanden ist, so bleibt nur die Erklärung übrig, daſs die Diazohydraxide asymm. im Sinne der Formel $R_I \cdot N : N \cdot N(R_{II}) \cdot NH_2$ konstituiert sind, und daſs die erwähnten Oxydationsprodd. deren n. Tetrazone, $R_I \cdot N : N \cdot N(R_{II}) \cdot N : N \cdot N(R_{II}) \cdot N : N \cdot R_I$, darstellen, die, wie erwähnt, als *Bisdiazotetrazone* oder wegen der achtgliedrigen Stickstoffkette als *„Oktazone"* bezeichnet werden dürfen. — Die Beständigkeit der Diazohydraxide wächst mit der basischen Natur des zu ihrer Darst. verwendeten Hydrazids; so lieſsen sich z. B. aus dem Benzylderivate Aldehydverbb. gewinnen, mit deren Hilfe die oben abgeleitete Formel sicher gestellt werden konnte: Benzalbenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (vgl. weiter oben unter CURTIUS, sowie WOHL u. OESTERLIN), liefert mit Nitrodiazobenzol das Diazohydrazid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, welches auch aus dem Diazohydrazid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (aus Benzylhydr-

Digitized by Google

azin u. Nitrodiazobenzol) mittels Benzaldehyd darstellbar ist. Hierdurch ist für das Diazohydrazid aus Benzylhydrazin die asymm. Formel $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ erwiesen.

Experimentelles. Zur Darst. der Diazohydrazide wird die wie üblich dargestellte Diazoniumchloridlsg. mit Na-Acetat essigsauer gemacht und zu einer stark gekühlten essigsauren Hydrazinlsg. auf einmal hinzugegeben. Das Diazohydrazid fällt nach einigem Schütteln zunächst amorph aus, läfst sich aber fast immer in schön krystallisierte Form bringen. Die meist gelb bis braun gefärbten Verbb. sind ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., schwerer in Lg.; in W. und verd. SS. sind nur die Derivate stark basischer Hydrazine merklich l. Die Diazohydrazide verpuffen beim Erhitzen auf dem Spatel oder Berühren mit einem h. Glasstab; rasch erhitzt, zeigen sie unter Gasentw. einen scharfen F.; durch Reiben oder Stofs explodieren sie nicht; die in Alkalien l. Substanzen reduzieren FEHLING'sche Lsg. — Die Ausbeute an Diazohydrazid beträgt meist nur 20—40%, als Nebenprodd. bilden sich Amine und Diazoimide, deren Entstehung auf das intermediäre Auftreten von Verbb. des Typus $R \cdot NH \cdot N<\begin{matrix}NH\\|\\N \cdot R'\end{matrix}$ zurückzuführen sein dürfte. Auf B. derartiger Verbb. scheint auch der analoge Zerfall der Diazohydrazide beim Aufbewahren oder Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln zu beruhen. Beim Erwärmen mit verd. SS. zerfallen die Diazohydrazide in Hydrazine und Phenole, beim längeren Kochen mit A. in Hydrazine und die den Diazoverbb. entsprechenden KW-stoffe. Von Derivaten waren nur die Oxydationsprodd. mit $KMnO_4$, die oben erwähnten Bisdiazotetrazone oder Oktazone, faſsbar. Das sind meist hell gefärbte, an der Luft jedoch bald nachdunkelnde Körper, die beim Erhitzen, sowie durch Reiben oder Schlag ziemlich heftig explodieren; aufser in Lg., sind sie meist ll., in Lsg. zers. sie sich alsbald unter Gasentw. und B. von Diazoamidoverbb. — Das von WOHL (l. c.) bereits beschriebene *Diazobenzolphenylhydrazid*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$, wird von beigemengtem, öligem Diazobenzolimid, $C_6H_5 \cdot N_3$, durch Aufgiefsen des Reaktionsprod. auf ein Drahtsieb, Absaugen, Waschen mit k. W., A., Lg. und Umkrystallisieren aus CS_2 + Lg. befreit; dunkelgelbe, rechteckige Tafeln; F. 70—73° unter Gasentw.; lieferte, in äth. Lsg. mit Al-Amalgam reduziert, Phenylhydrazin; gab, mit $KMnO_4$ oxydiert, nur äufserst geringe Mengen *Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, (Schwefelgelb; F. 51—52°; ungemein zers.). — *4-Chlordiazobenzolphenylhydrazid*, $C_{12}H_{11}N_4Cl$, aus p-Chloranilin; F. 78°. — *4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid*, $C_{12}H_{11}N_4Br$, aus p-Bromanilin; F. 79°. — *Bis-4-bromdiazobenzoldiphenyltetrazon*, $C_{24}H_{18}N_8Br_2$. Hellgelb; F. 60°; sehr explosiv. — *Diazobenzol-4-bromphenylhydrazid*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot Br) \cdot NH_2$. F. 69°; äufserst zers. — *4-Bromdiazobenzol-4-bromphenylhydrazid*, $C_6H_4Br \cdot N:N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH_2$. F. 82—84°. — *Bis-4-bromdiazobenzoldi-4-bromphenyltetrazon*, $C_{24}H_{16}N_8Br_4$. F. 58—61°. — *p-Diazotoluolphenylhydrazid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. F. 66—67°; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entwickelte sich stürmisch Stickstoff; Wasserdampf trieb aus der Fl. fast die berechnete Menge *p-Kresol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, neben sehr wenig *p-Diazotoluolimid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$, über, der Rückstand enthielt Phenylhydrazinsulfat. — *Bis-4-diazotoluoldiphenyltetrazon*, $C_{26}H_{24}N_8$. F. 64—67°; im Dunkeln verhältnismäfsig gut haltbar; l. sich in Ä. unter Entw. von N und B. von *Diazobenzol-p-toluidid*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. — *Diazobenzol-p-tolylhydrazid*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH_2$. F. 64—65°; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstanden Phenol und p-Tolylhydrazinsulfat; die Oxydation gab in sehr geringer Menge *Bisdiazobenzol-di-p-tolyltetrazon*, $C_{26}H_{24}N_8$. F. 55°. — *m-Diazobenzoësäurephenylhydrazid*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. Gelb; amorph; F. 108—112°; die Sodalsg. reduziert FEHLING'sche Fl.; durch ½ stündiges Kochen mit Bzl. bildeten sich m-Aminobenzoësäure u. m-Di-

Digitized by Google

azobenzoësäureimid. — *p-Diazobenzoësäurephenylhydrazid*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$. Undeutliche Krystalle aus Bzl.; F. 112—113°. — *Diazobenzol-m-hydrazinobenzoësäure*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(C_6H_4 \cdot COOH) \cdot NH_2$. F. 86°; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstanden unter N-Entw. Diazobenzolimid, Phenol, m-Hydrazinobenzoësäure, dagegen kein Phenylhydrazin. — Das schon von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 840; C. **95**. II. 1133) beschriebene, verhältnismäfsig sehr beständige *4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$, gab bei längerem Kochen mit A. Phenylhydrazin u. Nitrobenzol. Bei Verss., das isomere Diazobenzol-p-nitrophenylhydrazid darzustellen, wurde im wesentlichen nur p-Nitrodiazobenzolimid erhalten. — *4-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$. Das Prod. wurde von gröfseren Mengen p-Nitrodiazobenzolimid durch k. Lg. befreit; der Rückstand krystallisierte dann aus 75%ig. A. oder Bzl. in braunen, bronzeglänzenden Nadeln vom F. 120—122°. Durch Erwärmen mit Benzaldehyd entstand *4-Nitrodiazobenzolbenzylidenmethylhydrazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; gelbe Nadeln aus Lg. oder 75%ig. A., die bei 148° schm. und bei höherer Temperatur schwach verpuffen; sll. in Aceton, weniger in Bzl., Ä., absolutem A.; swl. in k. Lg. — *Diazobenzolbenzylhydrazid*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. Weifse hexagonale Blättchen aus Lg.; F. 46—48° unter Gasentw. — Die Prod. aus diazotiertem p-Nitranilin und Benzylhydrazin bestand zu 80% aus p-Nitrodiazobenzolimid, welches durch Lg. entfernt wurde; der Rückstand war dann das gesuchte *4-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. Dunkelbraune flache Prismen aus A., die bei 94—96° unter Gasentw. schm. und bei höherer Temperatur verpuffen; ll. in Bzl., Aceton; sll. in A., Ä., schwerer in Eg.; swl. in Lg.; unl. in W., verd. SS. Bei der Oxydation der äth. Lsg. mit $KMnO_4$ entstand als Hauptprod. eine wl. gelbe Verb.; Nadeln aus Chlf. + Lg.; F. 168°; verpufft nicht beim Erhitzen u. wird von sd. verd. SS. nicht ers., kann also kein Bisdiazotetrazon sein. Auf eine, wenn auch nur vorübergehende, B. des letzteren wies jedoch das Auftreten von *p-Nitrodiazobenzolbenzylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, (gelbe Blättchen aus Lg.; F. 99°) hin, welches das n. Zersetzungsprod. des erwarteten Tetrazons darstellt. — *4-Nitrodiazobenzolbenzylidenbenzylhydrazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, wurde durch vorsichtiges Erwärmen von p-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid mit Benzaldehyd, wie auch aus p-Nitrodiazobenzol und Benzylidenbenzylhydrazin gewonnen; hellgelbe Nadeln aus A.; F. 142—143° unter Gasentw.; wl. in k. Bzl., Aceton, A., Lg.; zl. in Ä., Lg.; gut haltbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2741—58. 1/10. [9/7.*] I. Berliner Univ.-Lab.)
STELZNER.

Th. Curtius u. **A. Lublin**, *Über Nitrobenzalhydrazine*. Während nach CURTIUS und PFLUG (J. pr. Chem. [2] **44**. 537; C. **92**. II. 294) das Benzalhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2$, äufserst leicht in Benzaldazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, übergeht, sind die drei *Nitrobenzalhydrazine*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH_2$, beständige Substanzen, die sich bequem darstellen lassen, indem man den in A. gel. Nitrobenzaldehyd langsam unter Schütteln zu einem bedeutenden Überschufs von Hydrazinhydrat zugiebt. Die meist gelb gefärbten Verbb. gehen an feuchter Luft, sowie bei der Oxydation mit HgO in rotbraune, klebrige MM. über (*Tetrazone*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$), welche sich bei dem Vers., sie umzukrystallisieren, unter N-Entw. in *Aldazine*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, umwandeln. Letztere entstehen, unter Abspaltung von Hydrazinsalzen, aus den Nitrobenzalhydrazinen auch direkt, wenn man dieselben mit SS. behandelt. Mit Aldehyden und Ketonen kondensieren sich die Nitrobenzalhydrazine leicht zu *gemischten Aldazinen* u. *Aldoketazinen*, z. B. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH_3$ und $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : C(CH_3)_2$.

Experimentelles. *m-Nitrobenzalhydrazin*, $C_7H_7O_2N_3$. Hellgelbe, anisotrope Täfelchen aus A.; F. 107°; zll. in A., noch leichter in Chlf., CCl_4, Bzl. — Auf Zusatz von SS. zur alkoh. Lsg. bildet sich *m-Nitrobenzaldazin*, $C_{14}H_{10}O_4N_4$; gelbliche

Digitized by Google

Nädelchen aus Amylalkohol; F. 194°; unl. in A., Ä.; wl. in Bzl., leichter in Eg., Amylalkohol. — *m-Nitrobenzalbenzaldazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Rechteckige, hellgelbe Täfelchen aus Chlf.; F. 125°; swl. in A., Ä.; unl. in W. — *m-Nitrobenzalacetaldazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH_3$, entsteht beim Auflösen von m-Nitrobenzalhydrazin in Acetaldehyd; graue Prismen aus A.; F. 68°; ll. in A., Ä., Chlf.; wl. in W. — *m-Nitrobenzalacetonazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : C(CH_3)_2$, aus m-Nitrobenzalhydrazin und Aceton; stark glänzende, tafelförmige Krystalle aus A.; F. 91°; l. in Bzl., Chlf., h. A.; unl. in k. W. — *m-Nitrobenzal-o-oxybenzaldazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus m-Nitrobenzalhydrazin u. Salicylaldehyd in A.; hellgelbe Krystalle aus Chlf.; F. 162°; l. in Bzl.; unl. in Ä., A., W. — *o-Nitrobenzalhydrazin*, $C_7H_7O_2N_3$. Hellgelbe Prismen aus wenig A.; F. 76°; sll. in A., Chlf., CCl_4; wird von sd. absol. A. nicht verändert, während beim Kochen mit verd. A. oder SS. *o-Nitrobenzaldazin*, $C_{14}H_{10}O_4N_4$, vom F. 182° entsteht. — *o-Nitrobenzalbenzaldazin*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$. Hellgelber, krystallin. Nd.; F. 105°; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; unl. in A., W. — *o-Nitrobenzalacetonazin*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Durchsichtige, gelblichweiße Täfelchen aus A.; F. 70°. — *o-Nitrobenzalacetaldazin*, $C_9H_9O_2N_3$. Rote Nadeln aus A., die sich schon vor dem Schmelzen zers. — *p-Nitrobenzalhydrazin*, $C_7H_7O_2N_3$. Orangegelbe Prismen aus A.; F. 134°; weit beständiger als die m- und o-Verb. — Scheidet auf Zusatz von SS. zur alkoh. Lsg. *p-Nitrobenzaldazin*, $C_{14}H_{10}O_4N_4$, ab; gelbliche Nädelchen aus Eg.; F. 296°; unl. in Ä., A.; wl. in Bzl., Methylalkohol, leichter in Eg. — *p-Nitrobenzalbenzaldazin*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$. Blaßgelbe Nädelchen aus Chlf.; F. 256°; l. in Bzl.; unl. in Ä., A., W. — *p-Nitrobenzalacetaldazin*, $C_9H_9O_2N_3$. Gelblichgraue Krystalle aus Chlf., die gegen 140° unter Zers. schmelzen; ll. in Ä., Chlf.; unl. in W., verd. A. — *p-Nitrobenzalacetonazin*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Gelbe, speerförmige Prismen, die zu tafelförmigen Aggregaten vereinigt sind, aus Ä.; F. 88°; ll. in Ä., Chlf., schwerer in A., W. — *p-Nitrobenzalzimmtaldazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Fällt beim Schütteln einer alkoh. p-Nitrobenzalhydrazinlsg. mit Zimmtaldehyd als gelbes Pulver aus; Krystalle aus Chlf.; F. 169°; l. in Bzl., Chlf., schwerer in Ä.; unl. in A., W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2460—66. 1/10. [3/8.] Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.) STELZNER.

Th. Curtius, *Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin.* Erhitzt man Aldosen oder Ketosen in alkal. Lsg. mit Hydrazinhydrat oder Benzhydrazid auf hohe Temperaturen, so entstehen Verbb., welche DAVIDIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2310; C. **96**. II. 1104) für Osazone hielt, die aber von PINKUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 31; C. **98**. I. 460) als Gemische von Benzosazonen des Glyoxals und Methylglyoxals erkannt wurden. Läßt man dagegen z. B. auf *Traubenzucker Benzhydrazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, in sehr schwach alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so scheidet sich *Benzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot C_6H_5$, vom F. 204—205° ab. Da diese Verb., wie bekannt, aus Benzhydrazid und Benzaldehyd schon in wss. Lsg. leicht entsteht, so war zu vermuten, daß der Zucker an der Rk. überhaupt nicht teilgenommen hatte. In der That ergab sich dann auch, daß aromat. *Säurehydrazide* ganz allgemein in alkal. Lsg. eine Selbstreduktion erleiden, die zur B. *tertiärer Hydrazone* führt. Letztere lassen sich im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot R + 2H_2O = R \cdot COOH + NH_2 \cdot NH_2 + R \cdot CHO$$

durch Kochen mit verd. Schwefelsäure leicht hydrolysieren, so daß somit ein neuer und recht bequemer Weg zur Gewinnung von Aldehyden aus SS. gegeben ist. — Bei sehr langer Einw. der alkal. Fl. gehen die Säurehydrazide schließlich in *Aldazine* über; z. B.:

Digitized by Google

$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$.
Benzhydrazid — Benzalbenzhydrazid — Benzaldazin

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2559—61. 1/10. [13/8.] Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.)
STELZNER.

Nathan Moses, *Über p-Cyanbenzylchlorid.* Im Gegensatz zum o-Derivat, das von GABRIEL u. dessen Mitarbeitern bereits eingehend untersucht worden ist, waren bisher nur wenige Abkömmlinge des *p-Cyanbenzylchlorids*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Cl$, bekannt. — Kocht man 31 g dieses Chlorids mit 20 g Rhodankalium 2 Stdn. in 300 ccm A., so bildet sich *p-Cyanbenzylrhodanid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$; seidenglänzende Nädelchen aus 75%ig. A.; F. 85—86°. — Durch vierstündiges Erhitzen des Rhodanids mit konz. Salzsäure auf 180° entstand die swl. *Benzylsulfid-p,p'-dicarbonsäure*, $S(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$; krystallin. Flocken aus Nitrobenzol, die erst oberhalb 400° schm. — Als 3 g p-Cyanbenzylchlorid in 10 ccm absol. A. mit 7 ccm 3,2-fach normaler alkoh. Kalilauge, die mit H_2S gesättigt war, 2 Stdn. stehen blieben oder kurze Zeit schwach erwärmt wurden, liefs sich durch W. *p,p'-Dicyanbenzylsulfid*, $S(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$, fällen; gelbliche Blättchen aus verd. A.; F. 114,5°. — Das Verf. von REINGLASS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2416; C. **91**. II. 423) zur Darst. von *p-Cyanbenzaldehyd*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, aus dem Chlorid konnte wie folgt verbessert werden: Eine Lsg. von 25 g Kupfernitrat in 200 ccm W. wurde 48 Stdn. mit 10 g p-Cyanbenzylchlorid gekocht; die aus der Fl. ausfallenden, blendend weifsen Nädelchen wurden behufs Entfernung beigemengter p-Cyanbenzoësäure mit verd. Sodalsg. erwärmt und der ungel. gebliebene Aldehyd ausgeäthert; ll. Prismen aus Ä. oder 30%ig. A.; F. 100°; Ausbeute 70%. — Durch achtstündiges Kochen von 3 g p-Cyanbenzaldehyd mit 4 g K-Acetat u. 10 g Essigsäureanhydrid bildet sich *p-Cyanzimmtsäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$; sternförmig gruppierte Prismen aus Eg. oder viel W., die bei 248—249° zu einer dunkelroten Fl. schm. — Ersetzt man in dieser Rk. das K- durch Na-Acetat, so entsteht in geringer Ausbeute *p-Aldehydobenzoësäure*, $CHO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, vom F. 165°. — Von Na-Amalgam in wss. Lsg. wird die p-Cyanzimmtsäure zur *p-Cyanhydroxizimmtsäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, reduziert; sechsseitige Prismen aus viel W.; F. 135—136°. — Geht durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° in *p-Hydroxizimmtcarbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, über; Nädelchen aus A., die sich gegen 280° unter Braunfärbung zers. — *Di-p-cyanbenzylacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, wurde gewonnen, als eine Lsg. von 2,3 g Na in 50 ccm A. mit 13 g Acetessigester u. 15 g p-Cyanbenzylchlorid zunächst 1 Stde. stehen blieb und dann 1½ Stdn. erhitzt wurde; Nadeln aus wenig A. oder Eg.; F. 133—134°. — Analog wurde aus Natriumcyanessigester der *Di-p-cyanbenzylcyanessigester*, $CN \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, erhalten; radialfaserige Krystallmasse; F. 110,5°; wird von Salzsäure bei 160° in *Di-p-carboxybenzylessigsäure*, $(HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot COOH$ (spiefsige Prismen aus Eg.; F. 270—271°), umgewandelt. — *Di-p-cyanbenzylmalonester*, $(CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, aus p-Cyanbenzylchlorid und Na-Malonester; Nadeln aus Eg.; F. 194°; liefert mit Salzsäure ebenfalls Di-p-carboxybenzylessigsäure. — Läfst man zu 10 g fein gepulvertem, mit etwas CS_2 überschichtetem $AlCl_3$ eine Lsg. von 7 g p-Cyanbenzylchlorid in 50 ccm Bzl. langsam zufliefsen, erwärmt nach mehrtägigem Stehen 4 Stdn. auf 60°, versetzt mit einigen Tropfen konz. Salzsäure u. gieſst in Eiswasser, so scheidet sich *p-Cyandiphenylmethan*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ab; Prismen aus wenig A.; F. 50—51°. — Wird von sd. alkoh. Kali zu *Diphenylmethan-p-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, verseift; grauglänzende Blättchen aus wenig Eg.; F. 157—158°; ll. in A. — Aus p-Cyanbenzylchlorid u. Toluol + $AlCl_3$ entstand nach achtstündigem Schütteln und sechsstündigem Erwärmen *p-Cyanphenyltolylmethan*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; bräunliches, stark violett fluoreszierendes Öl; Kp_{15}. 198—199°. — Wird von konz. Salz-

Digitized by Google

säure bei 150° zu *p-Tolylphenylmethancarbonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, verseift; pilzförmig gruppierte Nadeln aus wenig A.; F. 134—135°. — Übergießt man 15 g p-Cyanbenzylchlorid mit 130 ccm 10%ig. alkoh. Ammoniak, so krystallisieren innerhalb 6—7 Tagen aus der Lsg. wasserklare Prismen von *Di-p-cyanbenzylamin*, $NH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$, aus. Trikline, scharfkantige Säulen aus A., die von TIETZE gemessen wurden; F. 105—106°. — Durch Kochen mit Salzsäure geht das Amin in das Chlorhydrat der *Dibenzylamin-p,p'-dicarbonsäure*, $(HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH \cdot HCl$, über; sternförmig gruppierte Nadeln aus sehr viel W.; F. oberhalb 280°; ll. in Ammoniak; kl. in neutralen Solvenzien. — Aus der Mutterlauge des sekundären Amins ist das tertiäre *Tri-p-cyanbenzylamin*, $N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_3$, erhältlich. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{18}N_4 \cdot HCl$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus W.; zers. sich bei 270—280°. — Durch zwölfstündiges Erwärmen von 10 g *p-Cyanbenzalchlorid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, mit 50 g Bzl. u. 12 g $AlCl_3$ bildete sich das bereits von O. FISCHER beschriebene *p-Cyantriphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (gelbliche Prismen aus A.; F. 100°), welches von alkoh. Kali zur *Triphenylmethan-p-carbonsäure*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (F. 161 bis 162°), verseift wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2623—30. 1/10. [14/8.] 1. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

S. Gabriel und **J. Colman**, *Über eine Umlagerung der Phtaliminoketone*. Wie die Verfasser vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 980; C. **1900**. I. 1018) gezeigt haben, läßt sich der Phtalylglycinester (I.) durch Na-Äthylat in den 4-Oxyisocarbostyril-3-carbonsäureester (II.) umlagern; die Rk. blieb jedoch bei dem Ben-

I. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ II. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO\text{——}NH \\ C(OH) : C \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

zylphtalimid (III.) aus. Wie sich jetzt herausgestellt hat, tritt die analoge Umlagerung bei solchen Phtalimidderivaten ein, bei welchen am Stickstoff statt der Carboxäthylgruppe ein Säurerest haftet, z. B. bei den von GOEDECKEMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2684; C. **88**. 1611) dargestellten Phtaliminoketonen, *Acetonyl-* u. *Phenacylphtalimid*. — Als eine Lsg. von 6,6 g Acetonylphtalimid (IV.) in 30 ccm

III. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ IV. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

w. Holzgeist mit einer Lsg. von 1,2 g Na in 30 ccm Holzgeist eine Stunde gekocht, dann mit Ä. vermischt und das ausgeschiedene gelbe Na-Salz durch Essigsäure zerlegt wurde, entstand *4-Oxy-3-acetylisocarbostyril* (V.). Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, die sich oberhalb 230° dunkel färbten u. bei etwa 270° zu einer tiefschwarzen Fl. schm.; l. in Ammoniak und fixen Alkalien; ll. in Eg.; kl. in A.; gab, 3 Stdn. mit rotem Phosphor und HJ auf 170° erhitzt, *Isocarbostyril* (VI.). — Ein isomeres

V. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO\text{——}NH \\ C(OH) : C \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ VI. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO\text{—}NH \\ CH\text{=}CH \end{matrix}$

Acetyl-4-oxycarbostyril (VII. oder VIII.) bildete sich, als 1,5 g 4-Oxyisocarbostyril

VII. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO\text{————}NH \\ C(O \cdot COCH_3) : CH \end{matrix}$ VIII. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO\text{——}N \cdot COCH_3 \\ C(OH) : CH \end{matrix}$

mit 9 ccm Acetanhydrid und etwas $ZnCl_2$ einige Minuten gekocht wurden; Nadeln; F. 207—208°. — *Phenylhydrazon des 4-Oxy-3-acetylisocarbostyrils* (IX. oder X.),

IX. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO\text{——}NH \\ C(OH) : C \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \end{matrix}$

X. $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO\text{————}NH \\ C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$

durch Erhitzen der Komponenten auf 110° gewonnen; mikr., citronengelbe, sechsseitige Plättchen, die sich von 240° ab dunkel färben und bei 250° aufschäumen. —

Digitized by Google

Phenacylphtalimid (XI.) wandelt sich bei einstündigem Kochen mit Na-Methylatlsg. in *4-Oxy-3-benzoylisocarbostyril* (XII.) um; gelbe Nädelchen aus A.; F. 196—198°;

XI. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ XII. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}NH\\C(OH):C\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$

liefs sich durch 3-stünd. Erhitzen mit rotem P + HJ in Isocarbostyril und Benzoësäure spalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2630—34. 1/10. [14/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

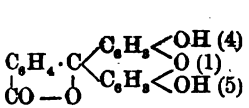
J. Bougault, *Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Styrol und Safrol.* (Fortsetzung von S. 328 u. 476.) Aus Zimmtsäure nach FITTIG u. BINDER (LIEBIG's Ann. **195**. 131; C. **79**. 198) dargestelltes *Styrol* (7 g) wird in 35 ccm 95%ig. A. gel., mit 15 g HgO und allmählich mit 17 g J versetzt. Beim Ausfällen mit 150 ccm W., welches mit 10 g KJ und ein wenig $NaHSO_3$ versetzt ist, entsteht ein farbloses, nicht unzers. destillierbares Öl von der wahrscheinlichen Zus. $C_6H_5\cdot CHJ\cdot CH_2OH$. Diese *Verbindung* $C_6H_5\cdot CHJ\cdot CH_2OH$ giebt in äther. Lsg. mit einer konz. $AgNO_3$-Lsg. behandelt *Phenylacetaldehyd*. Die Rkk. erfolgen nach den Gleichungen:

$$2C_8H_8 + HgO + 2J_2 + H_2O = HgJ_2 + 2(C_8H_8\cdot JOH);$$
$$C_8H_8\cdot JOH + AgNO_3 = AgJ + HNO_3 + C_8H_8O.$$

Aus *Safrol* hoffte Vf. den Aldehyd $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ durch die oben beschriebenen Rkk. zu gewinnen. Diese Erwartung erfüllte sich nicht. Die Zwischenverb. wurde, wie oben beschrieben, erhalten. Bei der Einw. von $AgNO_3$ entstand aber kein Aldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 528—30. [17/9.*].) HESSE.

J. Walther, *Zur Wertbestimmung des Citronenöles.* Bei weiterem Prüfen der früher (Pharm. Centr.-H. **40**. 621; C. **99**. II. 942) beschriebenen Methode hat Vf. gefunden, dafs beim Kochen die Anwendung eines Rückflufskühlers nicht notwendig ist, sondern ein Glasrohr von $1^1/_2$ m Länge als Kühler genügt, weil das Hydroxylamin nicht sehr flüchtig ist. Die Kritik von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht, April 1900; C. **1900**. I. 906) hält Vf. für nicht berechtigt. Es fragt sich, ob der von genannter Firma benutzte A. aldehydfrei u. die Lauge kohlensäurefrei war. — Eingehende Verss. haben dem Vf. gezeigt, dafs es gut ist, möglichst äquivalente Mengen Bicarbonat zu nehmen, also auf ca. 70 Tle. Hydroxylaminchlorhydrat 80 Tle. Bicarbonat. Aufserdem empfiehlt es sich, das Bicarbonat in feiner Verteilung zuzusetzen, so dafs es während des $^3/_4$-stündigen Kochens allmählich aufgelöst wird und sich mit dem Chlorhydrat umsetzt. — Vf. spricht noch eingehender über die Beobachtung des Farbenumschlages beim Methylorange u. teilt eine gröfsere Anzahl von Analysenresultaten mit. (Pharm. Centr.-H. **41**. 585—88. 27/9. Petersburg. Lab. der Russ. pharmazeut. Handelsgesellschaft.) HESSE.

Richard Meyer, *Über gefärbte Schwefelverbindungen der Di- und Triphenylmethanreihe.* I. (Vgl. nachfolgendes Referat.) Der Vf. untersuchte in Gemeinschaft mit **J. Szanecki** den Einfluſs, welchen der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel bei fluoreszierenden Verbb. ausübt. Für die Thioderivate des Fluorans, bezw. Fluoresceïns wird nebenstehende Bezifferung vorgeschlagen.



Das 1-Thiofluoresceïn, welches von WYLER in seiner Dissertation (Zürich 1894) beschrieben worden ist, wurde von den Vff. nochmals dargestellt, und es bestätigte sich, dafs es in seinen alkal. Lagg. viel schwächer fluoresziert als Fluoresceïn; die Lsg. seines Tetrabromderivates fluoresziert gar nicht. Ebenso bestätigen die Vff. die Beobachtung von GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1127), wonach

Digitized by Google

4,5-Dithiofluoresceïn keine Fluoreszenz besitzt. Die Verss. der Vff., Thiofluoran durch Schmelzen von Fluoran mit Schwefelnatrium oder Natriumthiosulfat darzustellen, hatten keinen Erfolg. Dagegen fanden die Vff., daſs Fluoran sehr leicht mit Phosphorpentasulfid reagiert. Hierbei entsteht *2,3-Dithiofluoran*; die Stellung der beiden S-Atome ergiebt sich aus der völligen Analogie, welche die Verb. mit dem aus Diphenylphtalid und P_2S_5 entstehenden *Dithiodiphenylphtalid* aufweist. Der Pyronsauerstoff bleibt also bei der Einw. von P_2S_5 unberührt. Bestätigt wird dieser Schluſs durch die Einw. von P_2S_5 auf Xanthon. Hierbei entsteht eine Monothioverb., welche von dem bisher bekannten Thioxanthon, $CO<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>S$, verschieden, dagegen mit dem inzwischen von GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1689) beschriebenen *Xanthion*, $CS<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>O$, identisch ist. Durch Einw. von P_2S_5 auf Thioxanthon wurde *Dithioxanthon* erhalten, ein gelbes Pulver, dessen Schwefelsäurelsg. nur geringe Fluoreszenz zeigt. Aus Fluoresceïnchlorid erhielten die Vff. mittels P_2S_5 *2,3-Dithiofluoresceïnchlorid*; dasselbe zeigt keine Fluoreszenz. Dagegen konstatieren die Vff., daſs die Schwefelsäurelsg. des *Fluoresceïnchlorids* beim Durchleuchten mittels GEISSLER'scher U-Röhre eine schwache grüne, früher unbemerkt gebliebene Fluoreszenz zeigt.

Zum Schluſs werden die bisherigen Erfahrungen zu einigen allgemeinen Schlüssen zusammengefaſst. Hinsichtlich der Fluoreszenz ergeben sich jedoch noch keine bestimmten Regelmäſsigkeiten. Über die experimentellen Einzelheiten der Unters. siehe nachfolgendes Ref. (Ber. Dtsch chem. Ges. **33**. 2570—76. 1/10. [13/8.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Richard Meyer und **J. Szanecki**, *Über gefärbte Schwefelverbindungen der Di- und Triphenylmethanreihe.* II. (Vgl. vorstehendes Ref.) *2,3-Dithiofluoran*, $C_{20}H_{12}OS_2$. B. Gleiche Teile Fluoran und P_2S_5 werden auf 140—150° erhitzt. Hochrote Nadeln aus A. F. 155—156°. Zwl. in A., ll. in Ä., Bzl., CS_2. In konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe und sehr geringer Fluoreszenz l. Geht beim Kochen mit alkoh. NaOH in Fluoran über. Bei der Dest. mit Kalk wird Xanthon gebildet. — *2,3-Dithiofluoresceïnchlorid*, $C_{20}H_{10}OCl_2S_2$. B. Beim Erhitzen von Fluoresceïnchlorid mit P_2S_5 auf 185°. Hellrote Krystalle aus A. F. 196—197°. Wl. in A., all. in Chlf., Ä., Bzl. In konz. H_2SO_4 gelbrot l. ohne Fluoreszenz. — *Dithiodiphenylphtalid*, $C_{20}H_{14}S_2$. B. Beim Erhitzen gleicher Teile Diphenylphtalid und P_2S_5 auf 130°. Rote prismatische Nadeln aus A. F. 161—162°. Ll. in Ä., Bzl., zwl. in A. Durch Kochen mit alkoh. NaOH wird Diphenylphtalid regeneriert. — *Xanthion*, $CS<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>O$. B. Beim Erhitzen von Xanthon mit P_2S_5 auf 140—150°. Die Verb. gleicht im Aussehen dem Kaliumpermanganat; gepulvert ist sie olivgrün. Ll. in Ä., Bzl., zwl. in A. Die Lsg. in Schwefelsäure zeigt starke, grüne Fluoreszenz. Beim Kochen mit alkoh. NaOH geht die Verb. in Xanthon über. — *Dithionxanthon, Thioxanthion*, $C_{13}H_8S_2$, entsteht beim Erhitzen von Thioxanthon mit P_2S_5 auf 165°. Gelbes Pulver. F. gegen 215° (zers.). In H_2SO_4 rotbraun l. mit gelber Fluoreszenz. Ll. in Chlf., swl. in A. — *1-Thiofluoresceïn*, $C_{20}H_{12}O_4S$ (WYLER, Dissert. Zürich 1894) wird bei 180° dunkel und schm. unter Zers. gegen 220°. Die rote alkal. Lsg. fluoresziert schwach grün. — *1-Thiofluoresceïnbromid*, $C_{20}H_{10}O_4Br_2S$. B. Aus Thiofluoresceïn beim Erhitzen mit der sechsfachen Menge PBr_5 auf 165°. Braunes Pulver. F. 252°. Ll. in Bzl., Toluol, Chlf. Wird durch Reduktionsmittel nicht entbromt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2577—86. 1/10. [13/8.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Paul Cohn u. **Armin Fischer**, *Über die Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus p- und o-Amioobenzylanilin, sowie deren Homologen.* Die Vff. haben den Verlauf der im DRP. 107718 (C. **1900**. I. 1110) beschriebenen Rk. nachgeprüft,

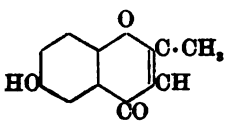
Digitized by Google

wonach sich durch Einw. von Anhydroformaldehydverbb. primärer Amine auf andere Amine und deren Chlorhydrate Aminobenzylbasen gewinnen lassen, die dann durch geeignete Behandlung mit den Chlorhydraten verschiedener Amine mit freier Parastelle in Diphenylmethanbasen übergeführt werden können. Die in der Litteratur noch nicht beschriebenen Verbb. wurden analysiert und näher beschrieben.

Diaminophenyltolylmethan, $NH_2^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3NH_2^4$. Darst. 75 g p-Aminobenzylanilin werden mit 38 g o-Toluidin, 105 g Salzsäure (D. 1,19) und 1400 g W. 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Gelbliche Krystalldrusen. F. 127—128°. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats wird mit $FeCl_3$ himbeerrot. — *Triaminophenyltolylmethan*, $NH_2^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_2(CH_3)^3(NH_2)_2^{4,6}$. Gelbliche Krystalle aus Alkohol. F. 139—140°. Ll. in A., Bzl., Chlf.; wl. in Ä. — *p-Amino-m-xylyl-p-toluidin*, $CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot NH^1 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3NH_2^4$. Krystalle aus A. F. 93—94°. Ll. in Ä., A., Bzl., Chlf. — *Triaminoditolylmethan*, $(NH_2)^4(CH_3)^3C_6H_2 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_2(CH_3)^3(NH_2)_2^{4,6}$. Gelbliche Nadeln. F. 163°. Wl. in A., ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *p-Dimethylaminobenzyl-p-toluidin*, $(CH_3)_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2^1 \cdot NH^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. Darst. 170 g Dimethylanilin werden mit 96 g salzsaurem p-Toluidin gemischt und dann 40 g Anhydroformaldehyd-p-toluidin eingetragen. Nach 48 Stunden wird das überschüssige Dimethylanilin mit Dampf abdestilliert. Krystalle aus A. F. 105—106°. Löst sich wie auch die anderen Aminobenzylbasen in verd. SS. mit goldgelber Farbe, in konz. SS. farblos. — *Unsymmetrisches Dimethyldiaminodiphenylmethan*, $(CH_3)_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2^4$. F. 90—91°. — *Unsymmetrisches Dimethyldiaminophenyltolylmethan*, $(CH_3)_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3NH_2^4$. Seideglänzende Nadeln aus A. F. 92—93°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *Dimethyltriaminophenyltolylmethan*, $(CH_3)_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_2(CH_3)^3(NH_2)_2^{4,6}$. Gelbliche Krystalle. F. 112—113°. — *p-Diäthylaminobenzyl-p-toluidin*, $(C_2H_5)_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2^1 \cdot NH^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. Prismen (aus A.), die an der Luft gelblich werden. F. 59—60°. Ll. in A., Ä. etc. — *o-Amino-m-xylyl-p-toluidin*, $(NH_2)^6(CH_3)^3C_6H_2 \cdot CH_2^1NH^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. Blättchen aus A. F. 87°. Ll. in Ä., Chlf., Bzl. — *Triaminoditolylmethan*, $(NH_2)^6(CH_3)^3C_6H_2 \cdot CH_2^1 \cdot C_6H_2(CH_3)^3 \cdot (NH_2)_2^{4,6}$. Gelbliche Krystalle aus A. F. 154°. Wl. in Ä., ll. in A., Bzl., Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2586—92. 1/10. [28/5.] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

PRAGER.

C. Crivelli und **St. v. Kostanecki**, *Über das β-Methyl-2-oxychromon*. Nach dem Verf. von v. KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 330; C. **1900**. I. 552) liefsen sich *Chinacetophenondiäthyläther*, $(C_2H_5O)_2^{1,4} \cdot C_6H_2(COCH_3)^3$ (5 g) und Essigsäureäthylester (6 g) durch metallisches Na (0,6 g) zum *2,5-Diäthoxy-ω-acetylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, kondensieren; breite Spiefse aus verd. A.; F. 60°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch längeres Kochen mit konz. HJ ging der Äther in das *β-Methyl-2-oxychromen* nebenstehender Formel über; gelbliche Prismen aus A.; F. 247°; in Alkalien mit schwach gelber Farbe ll.; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlichblau. — Acetylverb., $C_9H_4O_2(CH_3)(O \cdot COCH_3)$. Nadeln aus verd. A.; F. 99°. — *2,5-Diäthoxy-ω-benzoylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2 C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 7 g Benzoësäureäthylester, 5 g Chinacetophenondiäthyläther und 0,7 g granuliertem Na; hellgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 72—74°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot; liefert durch Kochen mit konz. HJ das *2-Oxyflavon* von v. KOSTANECKI, LEVY und TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 331; C. **99**. I. 746). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2512—14. 1/10. [1/8.] Univ.-Lab. Bern.)



STELZNER.

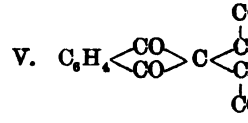
C. Liebermann und **L. Flatow**, *Über die Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester*. Die höher molekularen Kondensationsprodukte der

Digitized by Google

Ketohydrindengruppe besitzen zur Zeit ein gröfseres Interesse, da die Karminsäure mit ihnen in Zusammenhang zu stehen scheint (vgl. die drei folgenden Reff.). Die Vff. haben deshalb noch einige Glieder dieser Klasse dargestellt, zu welcher bisher das Anhydrobisdiketohydrinden, dessen Anhydroprodd., das Tribenzylenbenzol, das Bisdiketohydrinden, Isoäthindiphtalid, Truxon u. ferner einige weitere Verbb. zu zählen waren, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. — Bei der Einw. von Jod auf den *Natriumdiketohydrindencarbonsäureester* (I.) entstehen, je nach den Bedingungen der Rk., verschiedene Prodd. Giebt man zur Lsg. von 10 g des Esters in 600 g sd. W. 18 g Jod in konz. Jodkaliumlsg. und läfst unter zeitweisem Umschütteln erkalten, so scheidet sich in guter Ausbeute *β-β-Dijoddiketohydrinden* (II.) als gelblicher Nd. ab. Flächenreiche, gelbe Prismen aus Eg.; F. 199° unter Zers.; spaltet beim Erwärmen mit Alkalien Jodoform ab. — Fügt man dagegen 6 g fein gepulvertes Jod zu einer h. Lsg. von 10 g des Esters in 1 l h. W. u. erhitzt unter Umschütteln mehrere Stunden auf dem Wasserbad, so erhält man schliefslich einen tief dunkelgrauen Nd., der nach dem Trocknen mit Chlf. behandelt wird. Dieses löst 0,7 g einer grünen Verb. heraus, während 1,7 g einer weifsen Substanz zurückbleiben. Die *grüne Verbindung* krystallisiert aus Chlf. + A. in grünen Nadeln, deren Formel $C_{18}H_{10}O_3$ (oder ein Multiplum hiervon) zu sein scheint; zll. in Bzl., Chlf.; swl. in A. durch eine Spur Na-Äthylat wird die alkoh. Lsg. blauviolett gefärbt. — Die weifse Substanz ist *Trisdiketohydrinden* (III.); vierseitige Prismen aus Nitrobenzol; F. 266°

I. II. III.

unter Zers.; äufserst wl.; in konz. Schwefelsäure, sowie verd. Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe unverändert l. Kocht man jedoch mit stärkerer Kalilauge, so fällt aus der erkaltenden orangefarbenen Lsg. ein goldglänzendes, rotes K-Salz aus, und beim Übersättigen scheidet sich ein kochenilleroter Nd. ab. Kocht man das Trisdiketohydrinden längere Zeit mit starkem wss. Ammoniak, so scheidet sich eine dem Isoäthindiphtalid (Gabriel, Leupold, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1272; C. **98**. II. 188) sehr ähnliche Verbindung ab. Erhitzt man Trisdiketohydrinden im Rieber'schen Vakuumsublimierapp. (S. 74), so sublimiert Phtalsäure, unter welcher sich braune und rote Nadeln ansammeln, die ebenfalls Isoäthindiphtalid zu sein scheinen. — Während das durch Einw. von Kali auf Trisdiketohydrinden entstehende gelbe Salz mit SS. Trisdiketohydrinden zurückliefert, sich also von Formel III. ableitet, ist das rote Salz, aus welchem Trisdiketohydrinden nicht mehr zurückgewonnen werden kann, als mit dem gelben isomer und gemäfs IV. konstituiert anzusehen. Getrocknet, bildet es ein rotes, schön goldglänzendes und zugleich kantharidengrün schimmerndes Pulver; in W. l. es sich äufserst leicht mit orangeroter Farbe, bisweilen unter Zurücklassung einer kleinen Menge eines grünen Körpers, welcher sich mit Eg. gelb färbt (Diphtalyläthan?; vgl. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 382; C. **97**. I. 651). Das sich aus wenig W. in mikrokrystallinischen Wärzchen abscheidende Salz giebt, exsikkatortrocken, bei 125° 6,5—8,9% H_2O ab; Wolle färbt es orange. — Ba-Salz, $C_{27}H_{12}O_6Ba$. Orangeroter Nd.; wird bei 110° unter Wasser-

IV. V. 

verlust karminrot; ll. in W. — Der durch Zerlegung des roten K-Salzes erhaltene rote Nd. zeigt nach dem Abfiltrieren Goldglanz und ist in W. und A. mit Orangefarbe l. Die hier vorliegende Säure, vielleicht ein Hydrat des Trisdiketohydrindens,

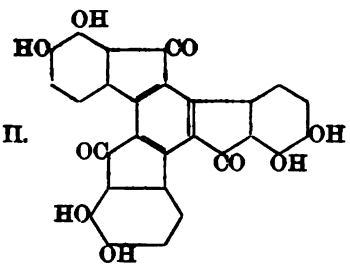
Digitized by Google

wird bei mehrfachem Umkrystallisieren aus wasserfreien Solvensien farblos; sie soll speziell deshalb noch genauer untersucht werden, weil sie, bei nicht hydroxyliertem oder carboxyliertem Benzolkern, wie die Karminsäure rot gefärbt und wasserlöslich ist. — Kocht man Trisdiketohydrinden mit Acetanhydrid + Na-Acetat auf oder erhitzt es mit Benzoësäureanhydrid, so geht es in ein *Anhydrotrisdiketohydrinden*, $C_{27}H_{12}O_5$ (vielleicht *Phtalyldibenzoylenpyron*, V.), über. Goldgelbe, fast unlösliche Blättchen; schm. noch nicht bei 320°; in h. alkoh. Kali mit Orangefarbe langsam l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2433—39. 1/10. [23/7.*] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Josef Landau, *Über Tridioxybenzoylenbenzol.* Durch Einw. von SS. auf das aus Hemipinsäureester, Essigester und Na entstehende Dimethoxydiketohydrinden bildet sich ein *Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden* (I.), welches, mit rauchender Salzsäure entmethyliert, einen braunen Beizenfarbstoff liefert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2090; C. **98**. II. 778). Letzterer wird bequemer durch dreistündiges Erhitzen von 5 g *Na-Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester*, $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CNa\cdot CO_2C_2H_5$, mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 150° dargestellt; das gewonnene swl., schwarze, körnige Pulver l. sich in verd. Alkalien mit roter, in Pyridin mit grüner Farbe und färbt Beizen katechubraun. Der Körper besitzt die Zus. $(C_9H_4O_3)_x$ und ist als *Tridioxybenzoylenbenzol* (II.) aufzufassen, da *Anhydrobisdiketohydrinden* mit

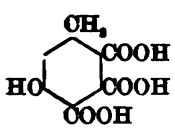
I. $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH_2\\C_6H_2(OCH_3)_2\end{matrix}>CO$

II.



rauchender Salzsäure bei 150° das gelbe Kondensationsprodukt lieferte, welches v. KOSTANECKI und LAZKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2138; C. **97**. II. 853) als Tribenzoylenbenzol erkannt haben. — Durch 5—6-stündiges Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° geht das Tridioxybenzoylenbenzol in ein *Hexabenzoylprodukt*, $C_{36}H_{22}O_{15}$, über, das sich beim Eintropfen seiner Benzollsg. in viel Lg. in grünen Flocken abscheidet, welche von verd. kaustischen Alkalien unter intensiver Rotfärbung leicht verseift werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2440—42. 1/10. [3/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Josef Landau, *Über gemischte Ester der Cochenillesäure.* Um die WISLICENUS'sche Diketohydrindensynthese auf die *Cochenillesäure* (s. nebenstehende Formel) übertragen zu können (vergl. das folgende Ref.), war es nötig, im Besitze von Tetraalkylestern dieser nicht direkt esterifizierbaren S. zu sein. — Die *Darstellung* der Cochenillesäure geschah nach LIEBERMANN und VOSWINKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 688; C. **97**. I. 929) durch Oxydation von Karminsäure oder *Cochenillekarmin („Nakkarat")* mit K-Persulfat. Aus 50 g des letztgenannten, billigeren Materials wurden etwa 4 g Cochenillesäure erhalten. — Beim Vermischen ammoniakal. Cochenillesäurelsgg. mit Bleiacetat fällt zwar das vierbasische Salz $C_{10}H_4O_7Pb_2$ aus, doch giebt dasselbe, wie das dreibasische Ag-Salz $C_{10}H_5O_7Ag_3$, mit Jodmethyl vorwiegend den Trimethylester. Zur Gewinnung der Ester [illegible]

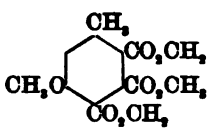


Digitized by Google

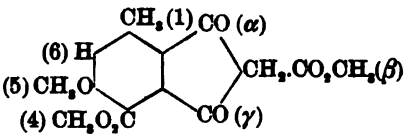
mit 4 Mol.-Gew. KOH versetzte wss. Lsg. der S. mit Silbernitrat und erhitzt den ausfallenden, Ag_2O-haltigen Nd. mit Jodmethyl 8 Stdn. auf 100°; hierbei entstehen 40% Tetramethyl- und 50—55% Trimethylester, die man durch 10%ige Sodalsg. trennt. — *Cochenillesäuretetramethylester*, $(CH_3)(CH_3O)C_6H(CO_2CH_3)_3$. Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol und W.; F. 111—113°. — *Cochenilletrimethylestersäure*, $(CH_3)(CH_3O)C_6H(CO_2CH_3)_3 \cdot COOH$. Nadeln aus Methylalkohol + W.; F. 58—62°; verwittert beim Trocknen und schm. dann bei 85—87°; färbt sich nicht mit $FeCl_3$; all. in Bicarbonat; läfst sich durch fünfstündiges Erhitzen mit Jodmethyl in Na-Methylatlsg., sowie durch Erhitzen mit überschüssigem Ag_2O u. CH_3J fast quantitativ in den Tetramethylester überführen. — Die Phenolhydroxylgruppe zeigt — wohl unter dem Einfluſs der Carboxylgruppen, speziell der p-ständigen — ein anomales Verhalten: Sie ist, wie aus der B. des Tetramethylesters aus dem dreiwertigen Ag-Salz hervorgeht, leicht alkylierbar; andererseits giebt aber die so entstandene Alkyloxygruppe ihren Alkylrest ebenso leicht wieder ab: Bei der Verseifung des Tetramethyl- u. Trimethylesters wurde, statt der erwarteten Methylcochenillesäure, $(CH_3)(CH_3O)C_6H(CO_2H)_3$, sogleich die Cochenillesäure selbst erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2442—46. 1/10. [3/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

Josef Landau, *Über Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenillesäure.* Die Übertragung der WISLICENUS'schen Diketohydrindensynthese auf den *Cochenillesäuretetramethylester* (I.; vgl. das vorstehende Ref.) gelang ohne Schwierigkeit; für das entstandene Prod. kommen die Formeln II. u. III. in Betracht, von welchen der Vf. aus stereochemischen Gründen die erstere für wahrscheinlicher hält. — *1-Methyl-5-methoxydiketohydrinden-β-4-dicarbonsäuredimethylester* (II.). 5 g Cochenillesäuretetramethylester u. 0,8 g Na-Draht werden mit 6 g Essigsäuremethylester 5—6 Stdn. erhitzt, die gelbe, breiige M. mit Ä. verrieben und mit rauchender Salzsäure über Nacht stehen gelassen. Das ziegelrot gewordene Pulver färbt sich auf Zusatz von W. orangegelb, schm. bei 98—100° unter Zers. u. ist in Alkalien mit gelber Farbe l.

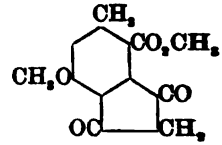
I.



II.

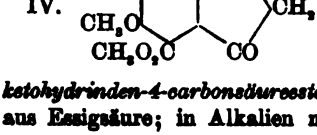


III.

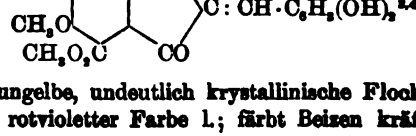


Auch von A., Ä., Aceton wird es leicht aufgenommen; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rotbraun. — Na-Salz, $C_{15}H_{13}O_7Na + H_2O$. Intensiv gelbe Nädelchen aus W.; wird im Vakuum teilweise, bei 125° völlig wasserfrei; wl. in A., unl. in Ä. — Säuert man die wss. Lsg. des Na-Salzes mit verd. Schwefelsäure stark an, nimmt die gelatinös gefällte S. in Ä. auf und läfst die gelbe äth. Lsg. 8—12 Stdn. über der sauren Fl. stehen, so bildet sich der *1-Methyl-5-methoxydiketohydrinden-4-carbonsäuremethylester* (IV.); Nadeln aus A.; schimmernde Blättchen aus Methylalkohol; F. 160—161° unter Zers.; bräunt sich bei längerem Erhitzen auf 100°; ll. in Methylalkohol, Aceton, schwerer in Lg., sd. W.; Lsg. in Alkalien gelb. — Giebt durch $^1/_4$—$^1/_2$-stündiges Erhitzen mit Protokatechualdehyd auf 150° den *3',4'-Dioxybenzal-1-methyl-5-methoxy-*

IV.



V.

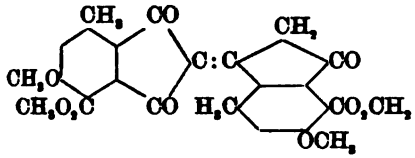


ketohydrinden-4-carbonsäureester (V.); braungelbe, undeutlich krystallinische Flocken aus Essigsäure; in Alkalien mit intensiv rotvioletter Farbe l.; färbt Beizen kräftig

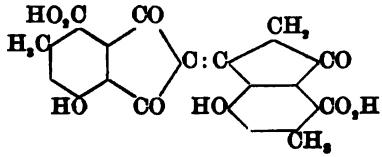
Digitized by Google

an, und zwar Thonerde orange, Eisenoxyd braun. Diese Färbungen gleichen denen des 3',4'-Dioxybenzalindandions (v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1184; C. **97**. II. 119) sehr, so dafs die substituierenden Gruppen in der Karminsäure fast ohne Einflufs geblieben sind. — Erwärmt man das obige gelbe Na-Salz mit rauch. Salzsäure im Rohr auf 100°, so wandelt es sich in den *Anhydrobis-1-methyl-5-methoxydiketohydrinden-4-carbonsäuremethylester* (VI.) um; hellgelbe Blättchen aus Essigsäure; F. 243—244°; ll. in sd. Eg., viel schwerer in sd. A., Aceton, Bzl.; unl. in W.; sll. in Ä.; in konz. Schwefelsäure mit strohgelber, in Alkalien und Ammoniak mit

VI.



VII.

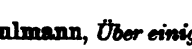


violettroter, cochenilleähnlicher Farbe l. — Die völlige Verseifung des Esters VI. mittels HCl oder HJ durchzuführen, gelang nicht; unter der Einw. von Alkalien liefsen sich zwar die Carboxymethylgruppen successive verseifen, doch erwiesen sich hierbei die Methoxygruppen als unangreifbar. Die Unverseifbarkeit dieser CH_3O-Gruppen im Gegensatz zu denen des Cochenillesäuretetramethylesters erklärt sich dadurch, dafs hier die p-ständige Carboxylgruppe durch Verwendung als Ringglied verschwunden ist. Die Unmöglichkeit, alle Methylgruppen aus dem Ester VI. zu entfernen, verhinderte auch eine Entscheidung darüber, ob die zu Grunde liegende S. der Esterformel VI. oder der isomeren Formel VII. entspricht; in ersterem Fall hätte sie die Salicylsäurerk. geben müssen, in letzterem dagegen nicht. — Der *Monomethylester*, $C_{25}H_{20}O_9$, entsteht bei fünfstündigem Erhitzen von 1 g Dimethylester mit 0,5 g Kalium in 25 ccm absol. Methylalkohol auf 100°; hellgelbe Nädelchen aus wenig Eg. + W.; F. 222—223°; wl. in A. — *Anhydro-1-methyl-3-methoxydiketohydrinden-4-carbonsäure*, $C_{24}H_{12}O_9$, aus 1 g Dimethylester, 2 g Kalium und 50 ccm Methylalkohol; hellgelbe Nädelchen aus viel Eg. + W.; F. 294—296° unter Zers.; Lsg. in Alkalien violettrot, in konz. Schwefelsäure strohgelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2446—53. 1/10. [3/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

D. Vorländer und **C. Köttnitz**, *Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester*. Die Überführung von Phenylglycin-o-carbonsäuren in Indigo mittels Alkali gelingt nur, wenn diese SS. eine Methylengruppe enthalten, bezw. in Verbb. mit einer solchen Gruppe übergehen können; andererseits vermag konz. Schwefelsäure, die nicht im stande ist, Substanzen vom Typus $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot NR \cdot CH_2 \cdot$ zu Indigoderivaten zu anhydrisieren, dies bei Verbb. mit einer Methenylgruppe zu thun. In letzterem Falle ist die S. auch durch schm. Ätzkali ersetzbar. — *Anthranilsäuremalonester*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, bildet sich durch $^3/_4$-stündiges Erhitzen von 28 g Anthranilsäure mit 24 g Brommalonester in 200 ccm W.; Nadeln aus verd. A.; F. 127°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rotbraun; beim Erhitzen mit der 30-fachen Menge 96%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade entstand nach 15 bis 20 Min. eine dunkelblauviolette Lsg., aus welcher sich beim Verdünnen mit W., Neutralisieren und Aussalzen das Na-Salz der *Indigodisulfosäure* abschied. Beim Schmelzen des Esters mit Ätzkali entstand *Indoxyl*, bezw. *Indigo;* bei der Verseifung bildet sich eine in W. l. S. (F. ca. 185°), die sich gegen Alkalien und Schwefelsäure wie der Diäthylester verhielt. — Der *Triäthylester* (F. 122—124°), aus Brommalonester und Anthranilsäureäthylester, liefs sich nicht so leicht in Indigo verwandeln wie die beiden SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2466—67. 1/10. [11/8.] Chem. Inst. d. Univ. Halle.) STELZNER.

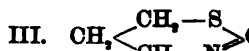
Digitized by Google

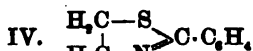
Fritz Saulmann, *Über einige Thiazoline und Oxazoline.* Kocht man 2 g *β-Naphtoësäurethiamid*, $C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$, mit 14 ccm Äthylenbromid ca. 17 Stunden und zerlegt das auskrystallisierte Bromhydrat mit Ammoniak, so scheidet sich *β-Naphtylthiazolin* (I.) ab, das auch erhalten wird, wenn man 1,8 g des Thiamids mit 2 g Bromäthylaminbromhydrat, $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$, 1 Stunde auf 150—160° erhitzt; F. 80°; l. in A., Ä., Lg., Bzl. — Das in k. W. zwl. Bromhydrat, $C_{13}H_{11}NS \cdot HBr$, schm. bei 213°. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. Krystalle; F. 218°. — *α-Naphtylthiazolin*, $C_{13}H_{11}NS$, wird gewonnen durch achtstündiges Kochen von 5 g *α-Naphtoësäurethiamid* mit 50 ccm Äthylenbromid; Öl. — Pikrat, $C_{13}H_{11}NS \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus Ä.; F. 162°. — *α-Naphtyl-β-methylthiazolin* (II.). B. Durch $^3/_4$stündiges

I. 

II.

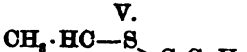
Erwärmen von 1,8 g *α*-Naphtoësäurethiamid mit der äquimolekularen Menge *β*-Brompropylaminbromhydrat auf 150°; Öl. — *β-Naphtylpenthiazolin* (III.). Entsteht durch fünfstünd. Kochen von 4,5 g *β*-Naphtoësäurethiamid mit 20 ccm Trimethylenchlorobromid, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$; gelblichweiſs; F. 82°; l. in A., Ä., Chlf. — Pikrat, $C_{14}H_{13}NS \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle; F. 169°; fast unl. in W. — *α-Naphtylpenthiazolin*, $C_{14}H_{13}NS$. F. 103°; zwl. in k. A., Ä., Bzl. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}NS \cdot HCl$. Krystalle aus Salzsäure; zers. sich bei 260°. — *p-Brombenzoësäurethiamid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$, bildet sich durch $1^1/_2$stündiges Erhitzen von 4 g p-Brombenzonitril mit 30 ccm alkoh. Schwefelammonium auf 100°; gelbe, schief abgestumpfte Prismen aus A.; F. 145°; ll. in A., Ä., Eg. — Geht durch vierstündiges Kochen mit Äthylenbromid in *p-Bromphenylthiazolin* (IV.) über; derbe Nadeln; F. 88°. — Pikrat,

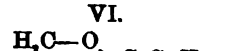
III. 

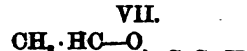
IV. 

$C_9H_8NBrS \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelb; F. 202°; fast unl. in W., Ä. — Pt-Salz, $(C_9H_8NBrS)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln; F. 217° unter Zers. — *p-Bromphenyl-β-methylthiazolin* (V.), aus gleichen Mengen p-Brombenzoësäurethiamid und *β*-Brompropylamin bei 130—140°; Öl. — Pikrat, $C_{10}H_{10}NBrS \cdot C_6H_3O_7N_3$. F. 182°. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{10}NBrS)_2H_2PtCl_6$. Bräunlichgelb.

Oxazoline. Schüttelt man eine eisgekühlte, wss. Lsg. von Bromäthylaminbromhydrat unter Zusatz von Natronlauge mit in wenig Bzl. gel. *β*-Naphtoësäurechlorid, so scheidet sich *β-Naphtoësäurebromäthylamid*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, als bald erstarrendes Öl ab; Krystalle aus Toluol; F. 152°; unl. in W., l. in A., Bzl. — Geht durch kurzes Anwärmen mit $2^1/_2$%ig. alkoh. Kali in *β-Naphtyloxazolin* (VI.) über, dessen gelbes Dichromat, $(C_{13}H_{11}ON)_2H_2Cr_2O_7$, sich schon beim Trocknen im Vakuum bräunt. — *α-Naphtoësäurebromäthylamid*, $C_{13}H_{12}ONBr$; F. 97°; l. in A., Ä. — *α-Naphtyloxazolin*, $C_{13}H_{11}ON$. Krystalle; F. 50°; l. in A. Ä. — Dichromat, $(C_{13}H_{11}ON)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe, sich leicht bräunende Krystalle. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{11}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Nädelchen. — *β-Naphtoësäure-β-brompropylamid*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Krystalle aus Toluol; l. in A., Eg., schwerer in Ä. — *β-Naphtyl-β-methyloxazolin* (VII.), durch kurzes Erwärmen des Amids mit alkoh. Kali dar-

V. 

VI. 

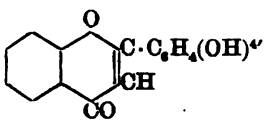
VII. 

gestellt; Sirup. — Pikrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus Ä.; F. 197°. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$. Hellgelbe Krystalle; F. 209°. — *α-Naphtoësäure-β-brompropylamid*, $C_{14}H_{14}ONBr$. Verfilzte Nadeln aus Toluol; F. 100°. — *α-Naphtyl-β-methyloxazolin*, $C_{14}H_{13}ON$. Flüssig. — Pikrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe

Digitized by Google

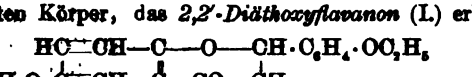
Krystalle; F. 178°. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$. Hellgelbe Nadeln; F. 197°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2634—39. 1/10. [14/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

S. Grossmann und **St. v. Kostanecki**, *Über das 4'-Oxyflavon*. Aus *Äthylsalicylsäureäthylester*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, u. *p-Äthoxyacetophenon*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$, ist mittels metallischem Na (Verf. von v. KOSTANECKI und TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 330; C. **1900**. I. 552) das *2,4'-Diäthoxy-ω-benzoylacetophenon*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, erhältlich; schwach fleischrote Blättchen aus verd. A.; F. 110—111°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Lieferte bei mehrstündigem Kochen mit HJ der D. 1,9 das *4'-Oxyflavon* (s. nebenstehende Formel);

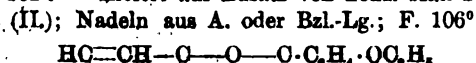


Nädelchen aus Pyridin-Alkohol; F. 268°; swl.; konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und erzeugt eine anfangs schwach grünlich-blau, später intensiv violettstichig-blau fluoreszierende Lsg.; verd. Natronlauge l. leicht mit gelber Farbe. — Acetylverbindung, $C_{15}H_9O_2(O \cdot COCH_3)$. Nadeln aus verd. A.; F. 137°. — Erwärmt man das 2,4'-Diäthoxy-ω-benzoylacetophenon mit etwas schwächerem HJ (D. 1,7), so bildet sich *4'-Äthoxyflavon*, $C_{15}H_9O_2(OC_2H_5)$; Nadeln aus A.; F. 139 bis 140°; konz. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb, während die Lösung anfangs gelblich gefärbt erscheint und grünlich-blau fluoresziert, später jedoch farblos wird und nunmehr eine intensive violettblaue Fluoreszenz zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2515—17. 1/10. [1/8.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

St. v. Kostanecki u. **A. Seifart**, *Über das 2,2'-Dioxyflavon*. Die Darst. dieser Verb. wurde analog wie die des 2,4'-Dioxyflavons (v. KOSTANECKI, ODERFELD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1926; C. **99**. II. 289) und 2,3'-Dioxyflavons (BLUMSTEIN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1478; C. **1900**. II. 108) durchgeführt. — Aus 6 g *Chinacetophenonmonoäthyläther*, $(C_2H_5O)^4(HO)^1C_6H_3(COCH_3)^2$, und 5 g *Äthylsalicylaldehyd*, $(C_2H_5O)^2C_6H_4(CHO)^1$, in 50 g A. + 25 g 50%iger Natronlauge wurde, neben einem roten Körper, das *2,2'-Diäthoxyflavanon* (I.) erhalten; Spieße



aus der bläulich fluoreszierenden, alkoh. Lsg.; F. 100—101°; konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkel u. giebt eine orange Fl.; Lsg. in alkoh. Kali gelblichrot. — *2,2'-Diäthoxybromflavanon*, $C_{15}H_9O_2Br(OC_2H_5)_2$, in CS_2 dargestellt; kurze, dicke Nadeln aus A.; F. 101—102°. — Liefert auf Zusatz von konz. Kali zu seiner alkoh. Lsg. *2,2'-Diäthoxyflavon* (II.); Nadeln aus A. oder Bzl.-Lg.; F. 106°; die gelbliche



Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlich. Bei der Spaltung durch Na-Alkoholat entstanden Chinacetophenonmonoäthyläther u. *Äthylsalicylsäure*, $(C_2H_5O)^2C_6H_4(COOH)^1$, neben etwas *Äthylhydrochinoncarbonsäure*, $(C_2H_5O)(HO)C_6H_3 \cdot COOH$, deren Entstehung darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des Flavonderivates neben der Säurespaltung auch die Ketonspaltung erlitten hat. — Die mit dieser Beobachtung nicht in Einklang stehende Angabe von v. KOSTANECKI und SALIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1033; C. **99**. I. 1133), daß die analoge Spaltung des *3,2'-Diäthoxyflavons* Resacetophenonmonoäthyläther und Salicylsäure ergiebt, berichtigen die Vff. dahin, daß die wesentlichen Spaltungsprodd. Resacetophenonmonoäthyläther und Äthylsalicylsäure sind, und die für Salicylsäure gehaltene Verb. durch (neben der Säurespaltung eingetretene) Ketonspaltung entstandene *Monoäthylresorcylsäure*, $(C_2H_5O)(OH)C_6H_3 \cdot COOH$, gewesen ist, welche fast denselben F. wie die Salicylsäure besitzt und eine

Digitized by Google

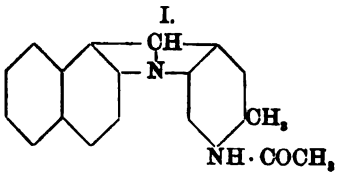
ähnliche Färbung mit $FeCl_3$ zeigt. — *2,2'-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, aus dem Diäthyläther durch mehrstündiges Kochen mit konz. HJ dargestellt; gelbliche Nadeln aus ziemlich viel A.; F. 304—305°; Lsg. in Natronlauge gelb, in konz. Schwefelsäure gelblich mit grüner Fluoreszenz. — Diacetylverb., $C_{15}H_8O_2(O \cdot COCH_3)_2$. Prismen aus verd. A., F. 148—149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2509—12. 1/10. [1/8.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

P. Pfeiffer, *Nitriladditionen an Trichlortripyridinchrom u. Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze. (Vorläufige Mitteilung.)* Das vor kurzem (Z. anorg. Ch. **24**. 282; C. **1900**. II. 421) beschriebene Trichlorotripyridinchrom, $CrCl_3Py_3$, vermag mit 2 Mol. Acetonitril ein lockeres Additionsprod. zu bilden, über dessen Konstitution sich nichts aussagen läßt. Das schon beschriebene Triäthylendiaminchromchlorid, $(Cr\,en_3)Cl_3$[1]), das aus Chromchloridpyridin und Äthylendiamin entsteht, tauscht seine Chloratome leicht gegen andere negative Reste aus, besonders leicht gegen den Rhodanrest unter B. einer Verb. $(Cr\,en_3)(SCN)_3$. Erhitzt man dieses Salz, so spaltet es 1 Mol. Äthylendiamin ab und bildet die Verb. $\left[Cr<^{en_2}_{(SCN)_2}\right]SCN$. Diese giebt beim Erwärmen mit SS. Körper der allgemeinen Formel $\left[Cr<^{en_2}_{(SCN)_2}\right]X$, Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze.

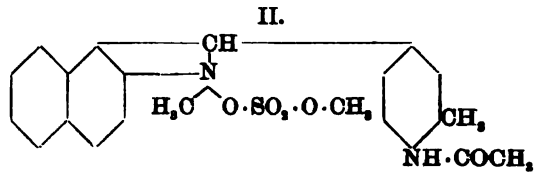
Beim Schütteln von Trichlorotripyridinchrom mit Acetonitril bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein krystallin. Additionsprod., die *Verbindung* $CrCl_3(NC_5H_5)_3(CH_3CN)_3$. Hellgrüne, rhombische Blättchen. Ein ähnliches Additionsprod. liefert Propionitril, doch ist dies wahrscheinlich eine *Verbindung* $CrCl_3(NC_5H_5)_3(C_2H_5CN)$. Erhitzt man das früher beschriebene Triäthylendiaminchromrhodanid bis zum berechneten Gewichtsverlust auf 120—130° und krystallisiert das Prod. aus W. um, so erhält man lange, orangegelbe Nadeln von *Dirhodanatodiäthylendiaminchromirhodanid*, $\left[Cr<^{(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2}_{(SCN)_2}\right]SCN + 2H_2O$, die an der Luft einen Teil ihres W. verlieren; wl. in k., zll. in w. W. Erwärmt man das Salz mit halbkonz. Schwefelsäure schwach, so erhält man lange, orangefarbige Prismen von *saurem Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat*, $\left[Cr<^{(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2}_{(SCN)_2}\right]SO_4H + 2H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. Ebenso entstehen das Chlorid, Bromid u. Nitrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2686—91. 1/10. Chem. Univ.-Lab.) POSNER.

F. Ullmann u. **K. Naef**, *Über Amidonaphtakridiniumverbindungen.* Bei der Alkylierung von Diaminoakridinen (Akridingelb, Benzoflavin) nach den Angaben des DRP. 79 703 treten die Alkyle an den Stickstoff der Aminogruppen; läßt man jedoch Jodmethyl bei höherer Temperatur auf acylierte Aminonaphtakridine einwirken, oder (besser) setzt die Acetylverbb., bezw. freien Basen mit Dimethylsulfat (vgl. das Ref. auf S. 914) um, so bilden sich ausschließlich Aminonaphtakridiniumsalze. — Durch achtstündiges Erhitzen von *2'-Methyl-3'-acetamino-1,2-naphtakridin* (I.) mit

I.



II.



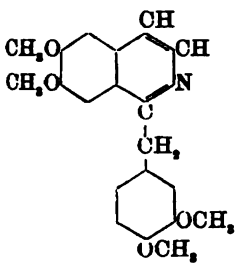
Jodmethyl und Chlf. auf 140—150° entstand *2',10-Dimethyl-3'-acetaminonaphtakridiniumjodid;* gelbe Nadeln, deren wss. Lsg. intensiv bitter schmeckt u. von Ammo-

[1]) en = $NH_2 \cdot CH{=}CH \cdot NH_2$.

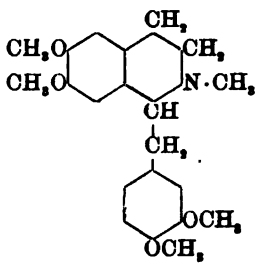
Digitized by Google

niak oder Soda nicht gefällt wird. — Als zu 2 g 2′-Methyl-3′-acetaminonaphtakridin, welche in 20 ccm ca. 160° w. Nitrobenzols gel. waren, 1 g frisch destilliertes Dimethylsulfat, $SO_2(O \cdot CH_3)_2$, auf einmal zugegeben wurde, erstarrt innerhalb einiger Sekunden die Fl. zu einem gelben Krystallbrei von *2′,10′-Dimethylnaphtakridiniummethylsulfat* (II.); citronengelbe Nadeln aus viel A.; wie das Chlorid, Jodid u. Nitrat in A. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz swl.; ll. in W.; die wss. Lsg. wird von Carbonaten nicht verändert, von Ammoniak und verd. Natronlauge schwach gerötet. Auf Zusatz von viel Natronlauge zur wss. Lsg. scheiden sich rote Flocken ab, die in viel Ä. mit rotvioletter Farbe l. sind; die äther. Lsg. verblaßt allmählich, wohl unter Umlagerung der Base in die Pseudoform. Konz. Schwefelsäure löst das *N*-Methylsulfat mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz; durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird die Acetaminogruppe verseift, und Salpeter fällt dann aus der neutralisierten Fl. das *2′,10-Dimethyl-3′-amino-1,2-naphtakridiniumnitrat*, $C_{17}H_9N(CH_3)_2(NH_2) \cdot NO_3$. Letzteres bildet sich auch, wenn man 2′-Methyl-3′-aminonaphtakridin in h. Nitrobenzol mit Dimethylsulfat methyliert und das Sulfat mittels Salpeter umsetzt. Rote Krystalle aus A.; F. 286—290° unter Zers.; ll. in W.; die wss. Lsg. ist orange gefärbt, fluoresziert schwach gelb und schmeckt intensiv bitter; die gelbrote Lsg. in viel A. fluoresziert gelbgrün; die gelbe, grün fluoreszierende Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz orange; Ammoniak und Carbonate verändern die wss. Lsg. nicht, während Natronlauge sie rötlich färbt; schüttelt man die alkal. Lsg. mit Ä., so färbt sich derselbe schwach rotviolett. — Dichromat, $(C_{19}H_{17}N_2)_2Cr_2O_7$. Roter, krystallinischer Nd.; fast unl. in h. W. — Durch achtstündiges Erhitzen von 2′-Methyl-3′-acetaminonaphtakridin mit Bromäthyl u. Chlf. auf 150° entstand *2′-Methyl-10-äthyl-3′-acetamino-1,2-naphtakridiniumbromid*, $C_{22}H_{21}N_3OBr$; gelbe Nadeln aus Alkohol; F. unscharf 265—269°. — Gab durch Verseifung mit HBr *2′-Methyl-10-äthyl-3′-amino-1,2-naphtakridiniumbromid*, $C_{20}H_{18}N_2Br$; rote Krystalle aus A.; F. 298° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2470—75. 1/10. [Juli.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Amé Pictet und **B. Athanasescu**, *Über das Laudanosin.* Es ist den Vff. gelungen, das Laudanosin, das sich in den natürlichen Alkaloiden des Opiums in untergeordneter Menge vorfindet, aus dem Papaverin darzustellen, und so seine Konstitution aufzuklären. Danach ist Laudanosin *d-N-Methyltetrahydropapaverin.* Die Formel des Papaverins ist die von GOLDSCHMIEDT bewiesene:



Papaverin.



Laudanosin.

Kocht man gereinigtes Papaverin 2—3 Stunden mit Jodmethyl in methylalkoh. Lsg., so entsteht das schon bekannte Papaverinjodmethylat, das den F. 65° hat. Dasselbe führt man mit Chlorsilber in das Chlormethylat über und reduziert letzteres mit Zinn u. konz. Salzsäure. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff u. Fällen mit Natronlauge erhält man als flockigen Nd. *N-Methyltetrahydropapaverin (r-Laudanosin).* Lange, weiße Nadeln aus PAe., F. 115°, unl. in k., wl. in h. W.; zll. in A., sll. in Chlf. Giebt Farbrkk., die mit denen des natürlichen Laudanosins identisch sind. Chlorhydrat. Weißes, sehr hygroskopisches Pulver vom F. ca. 123°; sll. in W., A., Chlf. Nicht krystallisierbar. Ebenso sind das Sulfat und Nitrat. Chloroplatinat, $(C_{21}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber, flockiger Nd. Kleine, abgerundete Kryställchen. F. 160° unter Zers. Quecksilbersalz. Kleine,

Digitized by Google

weifse Kügelchen. F. 172°. Pikrat, $C_{21}H_{27}NO_4 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_2$, entsteht in sd. alkoh. Lösung. Durchsichtige, gelbe Tafeln. F. 174°. Jodmethylat, $C_{21}H_{27}NO_4 \cdot CH_3J$. Grofse, farblose Krystalle aus Alkohol. F. 215—217°; l. in heifsem W., A., Chlf., unl. in Bzl., Ä., PAe. Jodäthylat. Krystalle vom F. 202—203° aus A. Die erhaltene Base ist eine Racemverb. und läfst sich durch Chinasäure in die Komponenten spalten. Löst man 4,25 g Base mit 2,29 g S. in möglichst wenig w. A., so krystallisiert beim Erkalten das Salz der l-Base. Durch Umkrystallisieren aus einem Bzl.-Chlf.-Gemisch erhält man reines *chinasaures l-Laudanosin* in farblosen, durchsichtigen Nadeln vom F. 120°. Die daraus dargestellte Base *l-Laudanosin* krystallisiert aus PAe., hat den gleichen F. 89°, wie natürliches Laudanosin, aber ist linksdrehend. Nach mehrfacher Reinigung ist $[\alpha]_D^{16} = -105{,}42°$ in 97%ig. A. c = 3,5960. Aus dem alkoh. Filtrat des Salzes erhält man zunächst durch Fällen mit Ä. Salzgemische und schliefslich durch Verdunsten der Lsg. *chinasaures d-Laudanosin* als amorphen, hellgelben Firnis, der nicht krystallisierbar ist. Die Base *d-Laudanosin* schmilzt bei 89°. Das Drehungsvermögen war nach mehrfacher Reinigung $[\alpha]_D^{15} = +98{,}71°$ in A. c = 2,2644. Trotzdem das natürliche Laudanosin eine höhere Drehung zeigt, sind beide Basen sicher identisch. Das inaktive Laudanosin ist viel giftiger, als Papaverin, aber nicht narkotisch wirksam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2346 bis 2353. 1/10. Genf. Univ.-Lab.) POSNER.

F. Ullmann und **P. Wenner**, *Über Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel.* Das 1835 von DUMAS und PÉLIGOT dargestellte *Dimethylsulfat*, $SO_2(O \cdot CH_3)_2$, ist bisher als Alkylierungsmittel nur selten verwertet worden (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1700; DRP. 102634; C. **99**. II. 408); die Vff. fanden jedoch, dafs es in allen Fällen das Jodmethyl ersetzen kann, und dafs es meistens bedeutend rascher und glatter einwirkt als dieses. Ein besonderer Vorteil ist der hohe Kp. (188°) des Dimethylsulfats, welcher immer die Verwendung offener Gefäfse gestattet. — Entgegen den Angaben von CLAESSON und LUNDVALL wurde *Anilin* in äth. Lsg. von Dimethylsulfat in *Monomethylanilin* u. Anilinmethylsulfat, neben Spuren von Dimethylanilin, übergeführt. — *m-Nitranilin* gab glatt *m-Nitrodimethylanilin*. — Bei der Einw. auf *Aminophenaxine* und *-naphtakridine* (vgl. das vorst. Ref. S. 913) bleiben die Aminogruppen intakt, während sich das Dimethylsulfat an den stärker basischen Axin-, bezw. Akridinstickstoff anlagert. — *Chinoline* werden in äufserst heftiger Rk. in Chinoliniumverbb. übergeführt. — *Phenole* und *aromatische Sulfosäuren* lassen sich durch kurzes Schütteln ihrer alkal. Lsgg. mit Dimethylsulfat ebenfalls glatt in die Methyläther umwandeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2476—77. 1/10. [Juli.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Amé Pictet und **A. Rotschy**, *Über inaktives Nikotin.* Wenn man wss. Lsgg. vom Chlorhydrat und Sulfat im zugeschmolzenen Rohr auf 200—210° erhitzt, so wird ihr Drehungsvermögen allmählich klein und schliefslich gleich Null. Völlige Inaktivität war beim Chlorhydrat nach 113, beim Sulfat nach 43 Stunden erreicht. Die inaktive Base hat genau denselben Kp. 242° wie die aktive. Auch die Dichte ist die gleiche. $D^{20,4}_4$ 1,0109. Dijodhydrat. Lange Nadeln aus A., F. 195°. Pikrat. Lange, gelbe Nadeln aus W., F. 218° unter Zers. Platinsalz. Rotgelbe Nadeln. Zers. sich bei 250—255°. Dijodmethylat. Farblose Krystalle, F. 220°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2353—55. 1/10. Genf. Univ.-Lab.) POSNER.

Amé Pictet, *Über die Reduktion des Nikotyrins zu inaktivem Nikotin.* Vf. hat schon früher versucht, durch Einführung eines Atoms Jod in das Nikotyrin und darauffolgende Reduktion mit Zinn und Salzsäure durch partielle Hydrierung des Nikotyrins inaktives Nikotin darzustellen, doch fand die Hydrierung nur im Pyrrolkern, nicht im Pyridinkern, statt, und es entstand ein anderes Dihydronikotyrin. Jetzt scheint diese gesuchte Umwandlung auf anderem Wege gelungen zu sein.

Digitized by Google

Trägt man Brom, in Eg. gel., in eine gleiche Lsg. von Dihydronikotyrin, so fällt mit W. ein hellgelber Körper, der wahrscheinlich das Perbromid eines Monobromdihydronikotyrins, bei welchem ein Atom Brom den Wasserstoff in der CH-Gruppe des Pyrrolkerns ersetzt hat. Mit Zinn und Salzsäure liefert dieser Körper eine Base, die wahrscheinlich identisch mit inaktivem Nikotin ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2355 bis 2356. 1/10.) POEHER.

J. Habermann u. **R. Ehrenfeld**, *Über Proteïnstoffe.* Die bekannten Unterss. SCHÜTZENBERGER's über die Einw. des Barythydrats auf Eiweifs hatten zu der Anschauung geführt, dafs bei dieser Spaltung Kohlensäure u. Ammoniak in dem dem Harnstoff entsprechenden Verhältnis gebildet werden. Vff. zeigen die Ungenauigkeit der Bestimmungen SCHÜTZENBERGER's und weisen durch eigene Verss. nach, dafs sowohl bei der Spaltung durch Barythydrat als Kalilauge das Verhältnis des gebildeten Ammoniaks und der Kohlensäure nicht dem Harnstoff entspricht, und dafs auch die Mengen der entstehenden Oxalsäure eine viel geringere und schwankendere ist, als von SCHÜTZENBERGER angenommen wurde. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 453 bis 472. 22/9. [17/7.] Brünn. Lab. f. allgemeine u. analytische Chemie d. technischen Hochschule.) SIEGFRIED.

Physiologische Chemie.

Th. Bokorny, *Notiz über das Myrosin.* Vf. verwendet zum Nachweis des Ferments myronsaures Kalium. Liefert ein Pflanzensamen oder -teil, welcher zerrieben mit W. in verschlossenem Fläschchen stehen bleibt, ohne Zusatz von myronsaurem Kalium Senfölgeruch, so enthält er nach Ansicht des Vf.'s *Myrosin* u. *Glucosid*, liefert derselbe dagegen erst nach Zusatz von myronsaurem Kalium Senföl, so ist nach Vf. nur Myrosin nachgewiesen. Durch Verss. an einer sehr grofsen Anzahl von Pflanzen ermittelt Vf., dafs myrosinähnliche Fermente sehr weit im Pflanzenreiche verbreitet sind; solche finden sich, aufser in den Cruciferen, in Leguminosen, Umbelliferen, Liliifloren, Resedaceen, Violaceen, Tropaeolaceen. Senföl abspaltende Glucoside sind bis jetzt nur bei den Cruciferen gefunden. Vf. wirft die Frage auf, welche Glucoside wohl in den verschiedenen anderen Pflanzen zu den myrosinartigen Fermenten gehören mögen, da doch wohl die letzteren stets vorhanden seien, um neben ihnen befindliche Glucoside zu spalten. (Chem.-Ztg. **24**. 771—72. 12/9.) FROMM.

Th. Bokorny, *Zur Kenntnis des Myrosins.* (Schlufs von vorst. Ref.) Vf. läfst verschiedene Protoplasmagifte auf Myrosin einwirken und stellt nach jedem dieser Gifte fest, ob die Wirkung des Myrosins abgenommen hat oder nicht. Es ergiebt sich, dafs fast alle diese Gifte auf Myrosin wirken, aber schwächer als auf Protoplasma. Auch Temperaturerhöhung schädigt das Myrosin, nur liegen die Tötungstemperaturen bei dem Ferment höher als beim Protoplasma. (Chem.-Ztg. **24**. 832. 29/9.) FROMM.

Georg Barth, *Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens.* (Schlufs von S. 681.) Die Formel der *Lupulinsäure* ist nicht, wie H. BUNGENER angiebt, $C_{40}H_{70}O_8$, sondern $C_{25}H_{36}O_4$. Es ist nicht zweifelhaft, dafs H. BUNGENER's Lupulinsäure und LERMER's β-Bittersäure identisch sind. Das von VLAANDEREN durch Fällung alkoh. Hopfenextraktlsgg mit W. gewonnene Harz ($C_{34}H_{56}O_{11} \cdot OH$) ist mit dem β-Harze identisch, wie dies sowohl aus den Analysen des Harzes selbst, sowie seiner Cu-Verb. ersichtlich ist. Bei der Oxydation der Lupulinsäure mit $KMnO_4$ entsteht Baldriansäure. Die Lupulinsäure liefert mit Jod in alkalischer Lsg. Abspaltung von Jodoform, welche Rk. auch die Ggw. einer Methoxylgruppe vermuten läfst. Sie enthält mindestens zwei doppelte Bindungen, da sie in diesem Verhältnisse Brom addieren kann; bei der HÜBL'schen Jodadditionsmethode findet augenscheinlich auch Sub-

Digitized by Google

stitution statt. — Der saure Charakter der Lupulinsäure kann nicht von der Ggw. einer COOH abhängig sein, denn die S. läfst sich aus alkal. Lg. unverändert mit Ä. ausschütteln und das Bromadditionsprod. zeigt keinerlei sauren Charakter; vielmehr sind die sauern Eigenschaften auf die Ggw. der doppelten C-Bindungen zurückzuführen. Auch der bittere Geschmack der S. verschwindet mit der Bromanlagerung.

Die Lupulinsäure erweist sich als der Abkömmling eines olefinischen Terpens, da sie bei der Schmelze mit KOH und nachheriger Dest. der dabei gewonnenen Öle über P_2O_5 einen *KW-stoff* C_5H_8 liefert, eine Fl. von intensiv lauchartigem, isoprenähnlichem Geruch, D^{15}. 0,8840 und Berechungsexponent bei 20° von 1,4866; einen konstanten Kp. zeigte die Verb. nicht, was auf eine Polymerisation schliefsen läfst. — Ein Zusammenhang der Lupulinsäure mit der aromatischen Reihe konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen steht sie in naher Beziehung zum äth. Hopfenöle, welches nach den Unterss. von CHAPMAN ebenfalls aus Terpenen besteht.

Mit Rücksicht auf die Ggw. der Terpenabkömmlinge erscheint die gleichzeitige Anwesenheit von reichlichen Mengen Pentosanen als Hauptbestandteil der Drüsenhüllen insofern bemerkenswert, als der Aufbau der C_5-Derivate in der Natur nebeneinander erfolgt. — Die Lupulinsäure bildet mit SO_2 eine äufserst lockere Verb.

Die *α-Lupulinsäure* (α-Bittersäure) wurde zum erstenmal von HAYDUCK als Bestandteil des α-Harzes beobachtet, erwies sich nach den Unterss. des Vf.'s ebenfalls als ein Derivat des gleichen KW-stoffes C_5H_8 und steht mithin nicht nur mit der β-S., sondern auch mit dem Hopfenöle in gewisser Beziehung. Auch sind die Prodd., welche bei der Kalischmelze der α- und β-Säure erhalten wurden, in beiden Fällen, was Geruch und Eigenschaften anlangt, völlig gleich. Die α-Säure liefert bei der Behandlung mit Kalilauge und H_2SO_4 *eine Säure, für welche die Formel* $C_{15}H_{20}O_5$ *gefunden wurde.* Während F. der α-Säure bei 54—56° lag, wurde F. der letzteren bei 84—85° gefunden. Wenn man eine Spur derselben in Chlf. l. und mit etwas konz. H_2SO_4 erwärmt, so tritt Violettfärbung auf, eine Rk., welche weder die α-, noch β-Säure zeigen.

Das Äquivalentgewicht der α- und β-Säure ist offenbar wenig voneinander verschieden, so dafs beim Titrieren der Bitterstoffe im Hopfen nach LINTNER (Z. ges. Brauw. **1898**. 407; C. **98**. II. 684) hierdurch kein wesentlicher Fehler entsteht. Die α- und β-Säuren müssen als ungesättigte Verbb. angesehen werden. (Z. ges. Brauw. **23**. 537—42. 554—58. 572—76. 594—99. München. Gärungschem. Lab. K. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

E. Schulze, *Über den Umsatz der Eiweifsstoffe in der lebenden Pflanze. Zweite Abhandlung* (vgl. Z. physiol. Ch. **24**. 18; C. **98**. I. 63). Die Unterss. der Vff. haben gezeigt, dafs in den Keimlingen verschiedener Pflanzen, wenn der Keimungsprozefs im Dunkeln stattfindet, verschiedene Zersetzungsprodd. des Eiweifses und diese in verschiedenen Mengen auftreten. Deshalb hat Vf. folgende Hypothesen aufgestellt: „Beim Eiweifszerfall in den Keimpflanzen entsteht ein Gemenge von Stickstoffverbb., in welchen wahrscheinlich die auch bei der Spaltung der Eiweifsstoffe durch SS. oder durch Trypsin aufserhalb des Organismus entstehenden Amidosäuren der fetten und der aromatischen Reihe, sowie die Hexonbasen niemals fehlen. Im Stoffwechsel der Keimpflanzen erfährt ein Teil dieser Prodd. bald eine Umwandlung, bei welcher in manchen Keimpflanzen Asparagin, in anderen Glutamin synthetisch gebildet wird. Darin liegt der Grund für die starke Anhäufung dieser beiden Amide in den Keimpflanzen. Dafs neben ihnen bald mehr, bald weniger Leucin, Tyrosin, Arginin etc. sich findet, hat seine Ursache darin, dafs diese Prodd. der Eiweifszers. in den verschiedenen Keimpflanzen bald rascher, bald weniger rasch umgewandelt werden."

Wenn diese Hypothese richtig ist, ist zu erwarten, dafs die Keimpflanzen geringeren Alters die primären Prodd. des Eiweifszerfalls vollständiger enthalten, als

Digitized by Google

die älteren Pflänzchen, u. daſs bei fortschreitendem Keimungsprozeſs eine allmähliche Verschiebung des Mengenverhältnisses zwischen Asparagin und den neben diesem auftretenden Amidosäuren und Basen stattfindet. Die Unters. hat diese Erwartung erfüllt. In 6—7-tägigen Papilionaceenkeimpflanzen — untersucht wurden Vicia sativa, Pisum sativum, Lupinus luteus, Lupins albus — wurden Asparagin, Leucin, Tyrosin, Arginin, Histidin u. Lysin gefunden, also dieselben Prodd., welche bei der Spaltung des Eiweiſses durch Salzsäure entstehen. Diese Prodd. fanden sich in den Lupinuskeimpflanzen, bei denen die Cotyledonen und die übrigen Teile getrennt untersucht wurden, in den Cotyledonen, welche die zerfallenden Reserveeiweiſsstoffe enthalten. Bei fortschreitender Keimung nimmt die Menge des Leucins, Tyrosins und Arginins ab, während die des Asparagins wächst.

Der Abbau der Eiweiſsstoffe in den Keimpflanzen geschieht durch Enzyme. Thatsächlich konnte Wl. Butkewitsch (S. 386) im Gegensatz zu Neumeister die Ggw. von eiweiſsverdauenden Enzymen in den Keimlingen nachweisen. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 241—312. 22/9. [21/6.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums.)

Siegfried.

W. His d. J. u. W. Hagen, *Kritische Untersuchungen über den Nachweis von Harnsäure und Purinbasen im Blut und in tierischen Organen.* Nachweis der Purinbasen in Organextrakten. Bei Ggw. von Albumosen entsprechen die Stickstoffwerte des Silbernd. nicht dem Guaningehalt, da die Albumosen einesteils mitgefällt werden, anderenteils, wenn sie in gröſseren Mengen vorhanden sind, der B. des Silbernd. hinderlich sind. Die mitgefällten Albumosen können durch Zers. des Silbernd. mit Schwefelwasserstoff und abermalige Fällung des Silbernd. entfernt werden. Je gröſser der Gehalt des Extraktes an Albumosen ist, um so häufiger muſs der Silbernd. zur Entfernung der Albumosen umgefällt werden. Wird die Extraktlsg. mit Ammoniumsulfat bei schwefelsaurer Rk. in der Kälte gesättigt und das Filtrat mit wenigstens so viel W. verd., daſs der Gehalt an Ammoniumsulfat 25% beträgt, so ist die Silberfällung frei von Albumosen. Es werden jedoch durch Bestimmung des Stickstoffs im Silbernd. zu niedrige Werte für Guanin erhalten, so daſs anzunehmen ist, daſs die Organauszüge Substanzen enthalten, welche die vollständige Fällung des Guanins verhindern. Auch mit der Bleiacetatmethode wurden nicht sicher richtige Werte erhalten. Es giebt somit keine genaue Methode, Purinkörper in Organextrakten zu bestimmen.

Über den Nachweis der Harnsäure im Blut und in Organauszügen. Die Organe werden mit 0,5 vol.%iger Schwefelsäure 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; nach 12-stündigem Stehen wird filtriert, der Filterrückstand wieder mit 0,5 vol.%iger Schwefelsäure in der Hitze extrahiert und die vereinigten Filtrate mit einem geringen Überschuſs von Barythydrat versetzt. Das Filtrat vom Barytnd. wird mit kohlensaurem Lithium unter Neutralisation mit Essigsäure vermischt, filtriert und im eingeengten Filtrate die Silberfällung vorgenommen. Die Harnsäure wird entweder durch Bestimmung des Stickstoffs im Silbernd. ermittelt oder aus dem Silbernd. dargestellt u. als solche gewogen. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 350—83. 22/9. [1/7.] Leipzig. Mediz. Klinik.) Siegfried.

M. Nencki und **J. Zaleski**, *Untersuchungen über den Blutfarbstoff.* Von den verschiedenen Forschern sind für das nach verschiedenen Methoden dargestellte Hämin abweichende Analysenwerte erhalten worden. Der Grund hierfür liegt in der Reaktionsfähigkeit des Hämins, welches leicht mit SS., Alkoholen, Äthern und mit indifferenten Verbb. Additionsprodd. giebt. *Acethämin.* Zur Darst. desselben werden 200 ccm defibrinierten Blutes in 1 l mit Kochsalz bei 90—95° gesättigten Eg. gegeben. Die 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmte Mischung wird bei 85—90° filtriert; beim Erkalten scheiden sich die rotviolett glitzernden Krystalle, die mit W. u. 60—70%ig.

Digitized by Google

A. gewaschen werden. Ausbeute ca 1 g. Die Krystalle werden durch Lösen in verd. alkoh. Ammoniak und Eingiefsen der Lsg. in Eg. umkrystallisiert. Die Analyse ergab die Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe$. Im Acethämin ist nicht eine Hydroxylgruppe des Hämins acetyliert, denn es enthält noch wie das Hämin zwei verätherbare Hydroxylgruppen. — *Dimethylhämin*, $C_{32}H_{30}(OCH_3)_2ON_4ClFe$, entsteht beim Vermischen der Lsg. von Rohacethämin in chininhaltigem Chlf. mit dem fünffachen Volum mit Salzsäure gesättigten Methylalkohols. Wetzsteinförmige, zu Rosetten gruppierte Krystalle, die in wss. Ammoniak und Natronlauge unl. sind. — *Acethämindiäthyläther*, $C_{34}H_{31}(C_2H_5)_2O_4N_4ClFe$, sternförmig gruppierte Nadeln, unl. in Ammoniak, ll. in Chlf. — *Acethäminmonoamyläther*, $C_{34}H_{32}(C_5H_{11})N_4FeO_4Cl$. Rhombische Krystalle, ll. in Chlf., wl. in Methylalkohol, A., Amylalkohol, swl. in Ammoniak.

Das Hämin aus Aceton u. Essigester. Werden frisch sedimentierte Blutkörperchen mit Aceton u. wss. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die Mischung braunrot, und der Farbstoff wird fast vollständig gelöst. Beim Erkalten scheidet er sich in charakteristischen, langen, gebogenen, haarförmigen Krystallen aus. Die Krystallisationsfähigkeit des so gelösten Farbstoffes ist so groſs, daſs diese Probe zum gerichtlichen Nachweis des Blutes verwendet werden kann. Die Krystalle konnten nicht völlig rein erhalten werden, sind aber wahrscheinlich hauptsächlich das freie Hämin, $C_{32}H_{31}O_3N_4ClFe$, gemengt mit Additionsprodd. derselben mit Aceton. Auch durch Behandeln der Blutkörperchen mit Essigester und Salzsäure wurden keine einheitlichen Prodd. erhalten.

Zur Kenntnis des Hämatoporphyrins. Zur Darst. des Hämatoporphyrins werden 5 g Hämin in 75 ccm bei 10° mit Bromwasserstoff gesättigten Eg. unter häufigem Umrühren eingetragen. Die Fl. wird nach 3—4-tägigem Stehen in W. gegossen, die filtrierte Lsg. wird mit Natronlauge neutralisiert, wodurch der Blutfarbstoff ausgefällt wird. Derselbe wird noch feucht auf dem Wasserbade mit Natronlauge digeriert und aus der filtrierten Lsg. durch Essigsäure gefällt. Der Farbstoff wird in Salzsäure gelöst. Über Schwefelsäure krystallisiert das salzsaure Hämatoporphyrin aus. Das Hämatoporphyrin enthält zwei Hydroxylgruppen, denn es bildet *Dimethylhämatoporphyrin*, $C_{16}H_{16}(OCH_3)_2N_2O$. Dieses ist ein amorphes, ziegelrotes Pulver; unl. in W. und verd. Alkalien, ll. in A., Methylalkohol, Ä., Essigester, Bzl. und wss. Mineralsäuren. F. 85° unter Gasentw. — *Monoacetylhämatoporphyrin*, $C_{32}H_{31}(COCH_3)N_4O_4$, entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Hämatoporphyrin mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. Unl. in W., swl. in A. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 384—435. 22/9. [9/7.].) SIEGFRIED.

An. Medwedew, *Darstellung der Glykocholsäure aus Rindergalle.* Die Methode von HÜFNER zur Darst. der Glykocholsäure ist nicht bei den Gallen aller Rinder verwendbar. Vf. modifiziert diese Methode wie folgt u. glaubt, mit dieser Modifikation nunmehr ein allgemein anwendbares Verf. zu besitzen. Die Gallen werden auf $^1/_8$ bis $^1/_4$ ihres Volums eingedampft, je 100 ccm mit 5 ccm konz. HCl und mit einigen Kubikzentimetern Ä. durchgeschüttelt. Die ganze Fl. versetzt man mit dem gleichen Volum gesättigter Ammonsulfatlösung. Hierbei entsteht ein grüner, unter dem Ä. schwimmender Nd. Der letztere wird gesammelt, getrocknet und mit ätherhaltigem W. gewaschen u. hinterläſst hierbei fast reine Glykocholsäure. (Centr.-Bl. f. Physiol. **14**. 289—91. 15/9. [28/8.] Odessa.) FROMM.

Franz Erben, *Die chemische Zusammensetzung menschlichen Chylusfettes.* In einem Falle von Chylurie wurde das Harnfett, das als Chylusfett anzusehen ist, untersucht. Das Fett enthielt eine bei 50° schmelzende Substanz, die nach der Analyse als Monooxystearinsäure anzusehen ist. Das Fett enthielt freie Fettsäuren: 1,680%, Neutralfett 95,987%, Lecithin 0,560%, Cholesterin 1,715%, Glycerin 10,717%, Gesamtfettsäuren 95,573%, lösliche Fettsäuren 0,65%, unlösliche Fettsäuren 94,92%.

Digitized by Google

Die unl. Fettsäuren bestanden aus 58,4% Ölsäure, 31,3% Stearinsäure und 10,3% Palmitinsäure. Das Fett enthielt ferner Cholestearin. Nach Verseifung des Fettes wurden isoliert: Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 436—52. 22/9. [11/7.] Wien. Lab. f. med. Chem.) SIEGFRIED.

Otto Naegeli, *Zur Aciditätsbestimmung des Harns.* Vf. hat die verschiedenen Verff. der Titration des Harns und die Anwendbarkeit der verschiedenen Indikatoren eingehend geprüft und kommt zu dem Ergebnis, daſs eine direkte Titration des Harns unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator richtige Werte liefert. Man giebt zu 10 ccm Harn 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. und titriert mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge, bis eine deutlich rote Nüance bleibt. Die Tagesmenge (1500 ccm) menschlichen Harnes besitzt eine Acidität, welche 1,45 g Salzsäure entspricht. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 313—49. 22/9. [29/6.] Bern. Med. Klinik.) SIEGFRIED.

Motonosuke Goto, *Über die Lösung der Harnsäure durch Nukleïnsäure und Thyminsäure.* KOSSEL (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN.] Physiol. Abt. **1893**. 164; C. **93**. I. 787) hat gezeigt, daſs Nukleïnsäuren Purinbasen in Lösung halten. Vf. hat geprüft, ob auch die Harnsäure durch Nukleïnsäure und Thyminsäure an der Ausfällung gehindert wird. Die Verss. ergaben ein beträchtliches Lösungsvermögen der Nukleïnsäure und Thyminsäure gegenüber der Harnsäure. Dieses Verhalten ist bei der Bestimmung der Harnsäure zu berücksichtigen und kommt wahrscheinlich auch im tierischen Körper zur Geltung. Es ist ferner möglich, daſs die harnsäurelösende Eigenschaft der Nukleïnsäure und vor allem der Thyminsäure von therapeutischer Bedeutung werden kann. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 473—77. 22/9. [29/7.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

R. Kobert, *Über einige interessante Harne.* 1. Vf. demonstriert einen *Cystinstein*, Harne von sieben Patienten mit Cystinurie u. mkr. Cystinpräparate von dem Bodensatz solcher Harne. Letztere reagieren alkal. Man hat behauptet, daſs Cystinbodensatz sich nur in saurem Harne finde und sich auflöse, sobald man die Rk. alkal. mache. Vf. betont aber, daſs umgekehrt die Acidität des Harnes bei Cystinurie erheblich herabgesetzt ist, so daſs die Rk. nur sehr wenig sauer oder alkal. ist. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, daſs im Cystin der eine Schwefelkomplex des Eiweiſsmol. steckt, welcher im Harn als H_2SO_4 erscheinen und dadurch dessen Acidität vermehren sollte, durch eine Oxydationshemmung aber nur zu neutral reagierendem Cystin abgebaut wird und daher den Säuregrad des Harnes nicht vermehrt. Der normale Harn giebt beim Kochen mit Kalilauge und Bleisalz keine Schwärzung, wohl aber der cystinhaltige, so wie auch das reine Cystin. Dasselbe ist also durch diese Rk. im Harn leicht angezeigt. Tritt die Schwärzung ein, so verdunstet man einen anderen Teil der NH_3-Lsg des Harnbodensatzes auf dem Objektträger; es hinterbleiben die für Cystin charakteristischen sechsseitigen Täfelchen. Oft findet man solche auch schon im Harnbodensatz präformiert. Spuren von Nitroprussidnatrium färben eine alkal. Cystinlsg. violett (vgl. auch CAUSSE, C. **1900**. I. 877). Das Cystin ist ungiftig. Sein Auftreten kann mit demjenigen von Cadaverin und Putrescin, ja selbst von Tyrosin im Kot und im Harn verbunden sein. Vf. nimmt an, daſs neben einer bakteriellen Entstehungsweise des Cystins auch noch eine nicht bakterielle existiert, und daſs in vielen Eiweiſssubstanzen ein dem Cystin und Cysteïn nahestehender Komplex präformiert enthalten ist, der beim normalen Stoffwechsel bei der B. der schwefelhaltigen Endprodd. als Durchgangsstufe rasch durchlaufen, beim Cystinuriker aber nich weiter zers. werden kann.

2. Vf. spricht ferner über *Indikanurie.* Der Indikanharn ist dadurch ausgezeichnet, daſs er sich mit dem OBERMAYER'schen Reagens, Fe_2Cl_6-haltiger konz. HCl, sofort schwarzblau färbt (Wien. klin. Wchschr. **1890**. No. 9), u. daſs der so erhaltene Farbstoff in Chlf. übergeht. Die von JAFFÉ empfohlene Rk. mit Chlorkalk u. HCl muſs

Digitized by Google

vorsichtig gehandhabt werden, da ein Überschuſs des letzteren das gebildete Indigblau wieder zerstört. Die vom normalen Menschen pro 24 Stdn. gebildeten Indikanmengen, als Indigblau gewogen, schwanken nach JAFFÉ zwischen 5 u. 20 mg. Beim Menschen stammt das normale Harnindikan aus dem bei der Eiweiſsfäulnis im Darm entstehenden Indol. Es kann auch auſserhalb des Darmes Indolbildung stattfinden, wofern der Mensch an bakteriellen Krankheiten leidet. So scheinen z. B. alle Eiterungsbakterien im Eiter, namentlich beim Stagnieren Indol zu bilden, welches nach der Resorption als Indikan im Harn erscheint. Unter den Bakterien existieren überhaupt sehr viele, die Indol bilden. An der normalen Indikanbildung des Menschen dürfte Bakt. coli comm. einen wesentlichen Anteil haben. Der Harn gesunder Säuglinge ist frei von Indikan, bei Sommerdiarrhöen tritt dagegen sofort Indikanurie ein. Der Fall, welchen Vf. hier bespricht, gehört zu der Gruppe von Indikanurien, bei denen die Indikanbildung ohne Darmstörungen und ohne Mitwirkung von besonderen Mikroben wesentlich gesteigert ist.

3. Eine dritte Stoffwechselstörung äuſsert sich durch *Diaceturie*, Auftreten von Acetessigsäure (Methyldiacetsäure) im Harn; daneben kommen noch Oxybuttersäure, Aceton und Traubenzucker im Harn vor. Die von GERHARDT empfohlene Rk. mit Fe_2Cl_6 reicht zum Nachweise der Diaceturie nicht für alle Fälle aus. Auch die von JAKSCH eingeführte Modifikation der GERHARDT'schen Probe kann in solchen Fällen im Stiche lassen, wenn die vorhandenen Mengen von Diacetsäure sehr gering sind. Die von KÖRNER vorgeschlagene Probe, wobei es sich um die B. von Jodaceton handelt, hat v. JAKSCH als unzuverlässig hingestellt. Für geringe Mengen von Diacetsäure hält Vf. das neuerdings von V. ARNOLD (Wien. klin. Wchschr. **1899**. Nr. 20; Centr.-Bl. f. inn. Med. **1900**. 417; C. **1900**. II. 345) angegebene, von SPIETHOFF schon 1884 benutzte Reagens, das p-Diazoacetophenon, für sehr empfindlich. — Über die Muttersubstanz der Diacetsäure hat man viel diskutiert. Zuletzt hat man nachgewiesen, daſs mit noch gröſserem Rechte als die Kohlenhydrate u. Eiweiſsstoffe die Fette dafür in Anspruch genommen werden können. (S. Korresp.-Bl. des Allgem. Mecklenburg. Ärzte-Ver. **1900**. No. 212; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über die Gärung der Pentosen.* Der Harn der Pflanzenfresser, welche so groſse Mengen von Pentosen, bezw. ihrer Anhydride aufnehmen, ist frei von Pentosen; es ist zu vermuten, daſs die Pentosen zum Teil durch Gärungsvorgänge im Darme zers. werden. Xylose und Arabinose wurden thatsächlich bei der Fäulnis zers. Hierbei entstand aus Arabinose A. Beide Pentosen lieferten flüchtige Fettsäuren, wahrscheinlich Essigsäure, ferner Bernsteinsäure. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 378—94. 22/9. [1/8.] Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) SIEGFRIED.

E. Pflüger, *Über die Gesundheitsschädigungen, welche durch den Genuſs von Pferdefleisch verursacht werden. (Nebst einem Beitrag über die Resorption der Fette).* Der dauernde Genuſs von Pferdefleisch vermag Gesundheitsstörungen hervorzurufen, die im Auftreten von Diarrhöen bei den mit diesem Fleisch gefütterten Tieren bestehen. Eine verhältnismäſsig kleine Zulage von Fett hob die abführende Wirkung des Pferdefleisches auf. Im Pferdefett ist der schädliche Stoff nicht vorhanden. Auch Zusatz von Reisbrei verhinderten die Durchfälle, jedoch nicht so sicher, wie Fett. Wenn das Pferdefleisch allein sehr viele Monate gefüttert wird, so erscheint die Neigung zu diarrhöischen Entleerungen so gesteigert, daſs Fett u. Reisbrei in selbst groſsen Mengen trotz verringerter Fleischgabe die Störung nur unvollständig einzuschränken vermögen. Die Fettarmut des Fleisches kann nicht die Ursache der schädlichen Wirkung sein; der schädliche Stoff tritt vielmehr in die Fleischbrühe über, so daſs das ausgekochte Fleisch nunmehr genossen werden kann, ohne daſs eine Gesundheitsstörung auftritt. Der schädliche Stoff läſst sich aus dem beim Eindampfen der Fleischbrühe verbliebenen Rückstand durch 96%igen A. extrahieren und dem

Digitized by Google

alkoholischen Extrakt durch Ä. entziehen. Jedoch besafs er nach der Extraktion mit Ä. nicht mehr die Stärke der Wirkung, welche sich im W.- oder Alkoholextrakt des Fleisches offenbarten. Es schien, als ob sich ein beträchtlicher Teil dabei zersetzt hat. Im Ätherextrakt mufs den damit angestellten Rkk. zufolge eine sehr kleine Menge von Jecorin enthalten sein; aufserdem wurde Lecithin darin nachgewiesen.

Vf. bespricht im weiteren die „Ergebnisse u. Erklärung der Fettresorption" u. gelangt dabei zu dem Schlusse, dafs alle Verdauung sämtlicher Nährstoffe, u. zwar mit Einschlufs der Fette, auf hydrolytischer Spaltung beruht, wodurch in wss. Fll. l. Substanzen entstehen, welche den resorbierenden Zellen zur Verfügung gestellt werden. Schliefslich stellt Vf. die Vorschriften zusammen, welche für die Küche, besonders im Hinblick auf belagerte Festungen, bei der Ernährung mit Pferdefleisch benutzt werden sollen, um die beobachteten Gesundheitsstörungen auszuschliefsen. (PFLÜGER's Arch. **80**. 111—38. Bonn.) PROSKAUER.

Richard Weigert, *Über das Verhalten der in Äther löslichen Substanzen des Blutes bei der Digestion.* In den Blutkörperchen sind in Ä. l. Substanzen vorhanden, deren Menge sich beim Stehen in der Wärme (auch ohne Durchleiten von Luft) vermindert. Gleichzeitig mit der Abnahme des Ätherextraktes erfolgt eine Zunahme der in Ä. l. SS. Die in Ä. l. Substanz des Blutes, welche bei der Digestion abnimmt, ist kein Fett; in den Blutkörperchen und im Blutplasma scheint sich auch ein chem. Prozefs abzuspielen, der zu einer Zunahme des Ätherextraktes führen kann. (PFLÜGER's Arch. **82**. 86—100. Breslau. Chem. Lab. d Physiol. Inst.) PROSK.

D. Lawrow, *Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Tierkörper.* Als Antipyrin in Dosen von 4—10 g pro Tag an einen grofsen Hund verfüttert wurde, fand sich das Medikament im Harn des Tieres als *Glucuronsäurederivat eines Oxyantipyrins* wieder. Der Harn drehte —0,15° bis —0,5°, nach dem Kochen mit 2—3%ig. Salz- oder Schwefelsäure +0,1° bis +0,3°, die TROMMER'sche Probe fiel positiv aus; Antipyrin selbst war höchstens in Spuren nachweisbar. Die S. liefs sich als Doppelsalz $(C_{17}H_{19}O_5N_2)_2Ba + BaCl_2 + H_2O$ analysieren, dessen Lagg. linksdrehend sind, sich mit $FeCl_3$ goldgelb färben, die MILLON'sche Rk. zeigen und alkal. Kupferlsgg. beim Kochen nicht reduzieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2344—46. 1/10. [7/8.] Inst. f. med. Chem. u. experim. Pharm. Königsberg i. Pr.) STELZNER.

Bernhard Schöndorff, *Über die Entstehung von Glykogen aus Eiweifs.* (Unter Mitwirkung von **Heinrich Offergeld**.) Vf. bespricht die bisherigen Unterss. über die Glykogenbildung aus Eiweifs und kommt dabei zu dem Schlusse, dafs in der ganzen Litteratur kein Vers. existiert, der absolut einwandsfrei und mit genügender Sicherheit feststellt, dafs aus Eiweifs Glykogen entsteht. Für seine Verss. zur Klärung dieser Frage verwandten Vff. Caseïn als Fütterungsmaterial, da dasselbe ein Eiweifsstoff ist, in dem keine Kohlehydratgruppe nachgewiesen worden ist. Zur Bestimmung des Glykogens diente das Verf. von PFLÜGER-NERKING (PFLÜGER's Arch. **76**. 531; C. **99**. II. 573). Diese Verss. führten zu dem Schlusse, dafs aus einem Eiweifskörper, der keine Kohlehydratgruppe enthält, kein Glykogen entsteht. (PFLÜGER's Arch. **82**. 60—85. Bonn. Physiol. Lab.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Armand Gautier, *Natur der in der Pariser Luft aufgefundenen brennbaren Nebengase.* (Forts. von S. 205. 393. 732.) Vf. legt durch eingehende Rechnungen dar, dafs seine Untersuchungsresultate über die Zus. der Luft in Paris (vgl. l. c.) sich am besten erklären lassen, wenn man annimmt, dafs in 100 Litern Luft die folgenden Mengen brennbarer Gase enthalten sind: 19,5 ccm freier Wasserstoff, 12,1 ccm

Digitized by Google

Methan, 1,7 ccm kohlenstoffreiche Gase (Benzol u. Analoge) u. 0,2 ccm Kohlenoxyd mit Spuren von KW-stoffen C_nH_{2n} u. C_4H_{n+2} (so im Orig.). Diese Zahlen sind ein Mittel, welches je nach Ort u. Zeit beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein kann. — In ähnlicher Weise könnte man auch die bei der Unters. der Waldluft (S. 393) erhaltenen Resultate erklären. Unstreitig enthält diese Luft Terpene etc. Aber die vom Vf. vorgenommenen drei Verss. liefern nicht hinreichend Zahlenmaterial zur Berechnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 535—39. [24/9.*].) HESSE.

P. Vieth u. **M. Siegfeld**, *Acidität der Milch.* In zwei ausgedehnten Beobachtungsreihen, die erste 1891 in London, die zweite 1899/1900 in Hameln an der Milch von drei, bezw. fünf Herden ausgeführt, stellten Vff. den Säuregrad frischer Milch fest, wie sie der Molkerei von den einzelnen, unter möglichst verschiedenen Verhältnissen stehenden Viehhaltungen eingeliefert wurden. Die Unterss., die das ganze Jahr hindurch wöchentlich, teilweise täglich und für Morgen- und Abendmilch getrennt ausgeführt wurden, ergaben, daſs der natürliche Säuregrad (mit $^1/_{10}$ n. Baryt- oder Natronlauge gegen Phenolphtaleïn titriert) beträchtlichen Schwankungen unterliegt, die innerhalb der einzelnen Herden bis 9,5° bei Barytlauge betragen u. nicht von beginnender Säuerung herrühren können, da sie auch in der kalten Jahreszeit auftraten. Die Zahlen für Natron- u. Barytlauge differieren beträchtlich, ohne daſs die Differenzen, die mit zunehmender Acidität steigen, konstant sind. Die natürliche Acidität der Milch ist also nicht als feststehende Gröſse zu betrachten. Die Anlieferung der Milch in unverändert süſsem Zustande an die Sammelmolkereien ist nach den Beobachtungen der Vff. sehr wohl zu erreichen. (Milch-Ztg. **29**. 593—97. 22/9. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

Jos. Hanuš u. **Alb. Stocký**, *Über die chemische Einwirkung der Schimmelpilze auf die Butter.* Vff. haben die Beobachtungen von HANUŠ (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 324; C. **1900**. I. 1299) über die Veränderungen von Butter bei längerem Stehen systematisch fortgeführt. Reinkulturen der Schimmelpilze Verticillium glaucum, Botrytis cinerea, Mucor mucedo, Mucor racemosus begannen auf der Butter innerhalb 3—4 Tagen zu wachsen, Eurotium repens, Penicillium glaucum, Aspergillus niger zeigten nur sehr geringes Wachstum, Mucor stolonifer entwickelte sich gar nicht. Nach 3 Monaten wuchs Mucor racemosus am reichlichsten, jedoch nur an der Oberfläche, während Mucor mucedo die ganze M. der Butter durchsetzte und deshalb für einen 1 Jahr langen Vers. gewählt wurde. Die Butter zeigte nach dieser Zeit folgende Veränderungen:

	Butter frisch	Butter nach 1 Jahr	
		mit Schimmelpilzen	ohne Schimmelpilze
Säurezahl	5,1	109,5	107,0
Verseifungszahl	226	217,3	222,1
Ätherzahl	—	156,3	162,2
REICHERT-MEISSL'sche Zahl	27,17	24,0	24,3
Menge der flüchtigen Säuren	5,10%	4,9%	4,96%
Molekulargröſse der flüchtigen Säuren	93,7	102,2	102,1
Menge der freien flüchtigen Säuren	—	0,55%	0,40%
Molekulargröſse der freien flüchtigen SS.	—	144	154
Jodzahl	36,2	35,2	34,1

Die Umwandlung des Butterfettes hat alle Bestandteile desselben getroffen, verhältnismäſsig am wenigsten die ungesättigten SS., wie aus der geringen Änderung

Digitized by Google

der Jodzahl hervorgeht. Neben dem Schimmelpilz fand sich reichlicher, wie in der Kontrollprobe ohne Schimmel, Oidium lactis vor. Es scheint somit, daſs die Veränderungen in der Kontrollprobe durch das Oidium selbst bewirkt sind und in der verschimmelten Butter gleich sind der Summe der Änderungen, welche die Schimmelpilze und Oidium hervorgebracht haben. Die Hauptthätigkeit liegt anscheinend in der Spaltung der Glyceride, welche nur die Erhöhung der Acidität des Butterfettes zur Folge hat. Das nachweisliche Auftreten von Aldehyden ist eine sekundäre Erscheinung, aber noch nicht aufgeklärt. Die Ergebnisse der oben angeführten Arbeit wurden, was den Gang der Spaltung anbetrifft, bestätigt. Die Schimmelpilze verzehren zuerst die Kohlehydrate und stickstoffhaltigen Körper der Butter, scheinen dann in gröſserem Maſse Enzyme zu bilden, welche das Butterfett spalten, u. nähren sich von abgespaltenem Glycerin. Von den freigemachten Fettsäuren scheinen nur jene von kleinerer Molekulargröſse assimiliert werden zu können. Die Wirkungsweise der Enzyme soll weiter studiert werden. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 3. 606—14. Sept. Chem. Inst. d. böhm. techn. Hochschule. Prag.) Woy.

Balland, *Über die zur Verbesserung dienenden russischen Mehle.* Vf. teilt die folgende Zus. von drei russischen, unter dem Namen „*farines amiliorantes*“ oder „*farines de force*“ importierten Mehle mit:

	I.	II.	III.
Wasser	9,90	10,70	11,00
Stickstoffsubstanzen	29,48	22,11	16,43
Fettsubstanzen	1,60	1,45	1,20
Stärkesubstanzen	58,22	64,94	70,65
Cellulose	0,20	0,25	0,27
Asche	0,60	0,55	0,45
	100,00	100,00	100,00
Feuchter Kleber	82,80	64,50	46,40
Trockener Kleber	29,10	22,00	16,00
Gesamtstickstoff	4,717	3,537	2,628
Säuregehalt	0,073	0,065	0,065

Diese Prodd. sind wahrscheinlich Gemenge von Getreidemehl mit Klebermehl. Diese Kraftmehle werden zur Verbesserung schlechter Mehle angeboten und sollen die Ausbeute an Brot erhöhen. Vf. legt dar, daſs diese Vermehrung der Ausbeute für den Konsumenten nur eine eingebildete ist, da die Gewichtsdifferenz nur auf den vom Kleber zurückgehaltenen Überschuſs an W. zurückzuführen ist. In Wirklichkeit unterscheiden sich die betreffenden Brote nur durch die Stickstoffsubstanzen, welche an Stelle der Stärke getreten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 545 bis 546. [24/9.*].) Hesse.

Vandevyver-Grau, *Bestimmung der spezifischen Wärme von Fetten.* Reines Tristearin hat um —6° herum ziemlich konstant die spezifische Wärme 0,336. Diese wächst bei 10°, 20°, 30°, 40° auf je 0,397—0,409—0,449—0,501 und ist bei 50°: 0,510. Von 50—55° beginnen die Ränder kleiner Teilchen des Tristearins zu erweichen, die spezifische Wärme steigt sehr rasch auf 1·3—1·4. Palmitin zeigt eine ähnlich verlaufende Kurve von 0,330 bei —7° bis 0,478 bei +60° und über 1 bei etwa 3—4° unter dem F. 66,5°. Ebenso verhalten sich andere Fette. Vf. hält hiernach die Bestimmung der spezifischen Wärme bei Fetten für aufserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich, da sich die durch die Schmelzwärme bedingte Temperatur-

Digitized by Google

erhöhung nicht ausschalten läfst. PERSON ist 1847 zu dem gleichen Resultat gekommen. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 321—23. 15/9.) WOY.

Technische Chemie.

Karl Zulkowski, *Über die Beurteilung des Glases auf stöchiometrischer Grundlage.* Für ein *Musterglas* wurde die empirische Formel M'O, M''O, nSiO$_2$ aufgestellt, der zufolge die drei Bestandteile zu einer Doppelverb. vereinigt erscheinen. Fehlt einer der beiden ersten Bestandteile, so entsteht ein einfaches Silikat — ein *Halbglas*; das sich dem *Vollglas* beimengt. Vf. zeigt nun, in welcher Weise sich aus den analytischen Daten eines Glases die stöchiometrische Zus. desselben berechnen läfst, derart, dafs einerseits der Gehalt an Vollglas, andererseits derjenige an Halbglas zur Geltung kommt, und dafs aufserdem, wo es sich um verschiedene Basen für M'O, resp. M''O handelt oder, wenn es sich um Bruchteile von nSiO$_2$ handelt, auch die verschiedenen möglichen Voll- u. Halbgläser, welche neben einander in dem Glase bestehen können, zum Ausdruck gebracht werden. An einer Reihe von Beispielen zeigt dann der Vf., dafs die Ergebnisse der stöchiometrischen Rechnung mit denen der chemischen Unters. thatsächlich im vollsten Einklange stehen, so dafs man sogar berechtigt wäre, die Richtigkeit der letzteren durch die Berechnung zu kontrollieren. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs es durch solche Berechnung möglich werden dürfte, nicht nur die Wasserfestigkeit oder überhaupt das chemische Verhalten eines Glases, sondern auch manche physikalische Eigenschaften desselben vorauszubestimmen. (Chem. Ind. **23**. 346—59. September. Prag.) RUFF.

P. R. Pekelharing, *Brixbestimmung von Sirupen.* Bei der Unters. von Sirupen verd. man gewöhnlich eine abgewogene Menge mit einer gewissen Menge W., bestimmt das D. der Verdünnung u. berechnet daraus das D. des Sirups. Die Resultate stimmen jedoch nicht genau mit denen überein, welche durch direkte Wägung im Pyknometer gefunden werden. Am besten verfährt man nach Vf. noch in der Weise, dafs man den zu untersuchenden Sirup auf das doppelte Volum verd., den Brix bestimmt, mit 2 multipliziert und nun erst die Temperaturkorrektion anbringt. (Arch. f. Javasuikerindustrie **1900**; Mededeel. Proefstation voor Suikerriet. West-Java. Kagok-Tegal Nr. 45; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

P. R. Pekelharing, *Über das Zurückgehen des Zuckers durch die invertierende Wirkung von Salzen.* Es war von SAX auf dem Kongrefs zu Bandoeng die Ansicht ausgesprochen worden, dafs bei der Krystallisation in Bewegung anorganische Salze mit auskrystallisieren, und diese Salze später eine invertierende Wirkung auf den Zucker ausüben. Nun kommen aber in den Zuckersirupen neben anorganischen auch sehr viel organische Salze vor, und es ist nach den Unters. von PRINSEN GEERLIG's (Arch. f. Javasuikerindustrie **1895**. 297; **1898**. 3; C. **95**. II. 191; **98**. I. 711) bekannt, dafs diese die invertierende Wirkung der anorganischen Salze wieder aufheben. Vf. untersuchte die Einw. eines Salzgemenges, wie es bei der Arrakfabrikation im Phlegma zurückbleibt, auf reinen Zucker u. konnte dabei keine Inversion des Zuckers konstatieren, selbst bei Temperaturen, wie sie in der Praxis gar nicht vorkommen. (Arch. f. Javasuikerindustrie **1900**; Mededeel. Proefstat. voor Suikerriet. West-Java. Kagok-Tegal Nr. 45; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

Benno Kohlmann, *Durch verunreinigte Luft verursachte Störungen in photographischen Betrieben.* In einer graphischen Anstalt verschleierten sich an einzelnen Tagen die Bilder bei den photographischen Aufnahmen und den nachfolgenden Operationen. Vf. hat ermittelt, dafs die Schuld hieran höchst wahrscheinlich ein Gehalt der Luft an SO$_2$ trägt, wenn Rauchgase bei besonderer Windrichtung in der

Digitized by Google

Nähe des Photographiensaales auftraten. Seitdem man die durch Ventilatoren in den photographischen Saal eintretende Luft durch schwach alkal. W. gehen läfst, hat sich eine Verschleierung der Bilder nicht mehr gezeigt. (Z. öffent. Ch. 6. 329 bis 330. 15/9. [19/8.] Leipzig-R.) Woy.

Bibliographie.

Behrend, G., Eis- und Kälteerzeugungsmaschinen, nebst einer Anzahl ausgeführter Anlagen zur Erzeugung von Eis, Abkühlung von Fll. und Räumen. 4., sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Halle 1900. gr. 8. 592 SS. mit 440 Abbildungen. Mark 20.

Blücher, H., Das Wasser. Seine Zusammensetzung u. Untersuchung, sein Einfluſs u. seine Wirkungen, sowie seine technische Ausnutzung. Leipzig 1900. 8. XIII und 405 SS. mit 2 Tafeln u. 20 Abbildungen. Mark 6.

Boursault, H., Recherche des Eaux potables et industrielles. Paris 1900. 8. 200 pg. av. 16 figures. Mark 2,20.

Cohnheim, O., Chemie der Eiweifskörper. (Sonderdruck aus: Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Band IX.) Braunschweig 1900. gr. 8. X und 315 SS. Leinenband. Mark 7.

Faymonville, A., Die Purpurfärberei der verschiedenen Kulturvölker des klassischen Altertums u. der frühchristlichen Zeit. Heidelberg 1900. 8. 75 SS. Mark 2,50.

Fenderl, R., Hauptmomente der Acetylen- und Carbidindustrie. Wien 1900. 8. 40 SS. Mark 1,60.

Gerhardt. — Grimaux, E., et Gerhardt, C., Charles Gerhardt, sa vie et sa correspondance (1816—56). Document d'histoire de la Chimie. Paris 1900. gr. in-8. XI et 596 pg. av. portrait. Mark. 12.

Helot, J., Le Sucre de betterave en France de 1800 à 1900. Cambrai 1900. gr. in-8. av. 15 planches.

Hemmelmayr, F. v., u. **Brunner, K.**, Lehrbuch der Chemie u. Mineralogie. Leipzig 1900. gr. 8. IV und 182 SS. mit 73 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,40.

Hopkins, E., The Oil-Chemists' Handbook. New-York 1900. VIII and 72 pg. with 6 tables and 6 figures. cloth. Mark 13,50.

Jacquemin, G., Les Fermentations rationnelles. Vins, cidres, hydromels, alcools. Nancy 1900. gr. in-8. 886 pg. av. planches et figures. Mark 12,50.

Jahrbuch für Acetylen u. Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen u. technischen Fortschritte. Im Auftrage des Deutschen Acetylenvereins herausgegeben von M. Altschul, K. Scheel und J. H. Vogel. Band I: Jahrgang 1899. Halle 1900. gr. 8. VIII u. 208 SS. mit 1 Tafel und 136 Abbildungen. Mark 10.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1899. Unter Mitwirkung von K. Elbs, F. W. Küster und H. Danneel herausgegeben von W. Nernst und W. Borchers. Jahrgang VI. Halle 1900. gr. 8. VII und 431 SS. mit 204 Abbildungen. Mark 16.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig u. H. Kopp, herausgegeben von G. Bodländer. Für 1893. Heft V. Braunschweig 1900. gr. 8. S. 1281—1600. Mark 10.

Jehn, C., und **Crato, E.**, Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich (Parmacopoea Germanica. Ed. IV). Unter Zugrundelegung des amtlichen Textes, sowie einer Anleitung zur Mafsanalyse. Im Anschluſs an den Schlickum'schen Kommentar bearbeitet. (In 5—6 Lieferungen.) Leipzig 1900. 8. — Liefg. 1 u. 2. S. 1—176. Jede Liefg. Mark 2.

Kaiser, W., Die Technik des modernen Mikroskops. Leitfaden zur Benutzung moderner Mikroskopie, mit besonderer Berücksichtigung der Unterss. aus dem Gebiete der Bakterioskopie. 2. vollständig umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Wien 1900. gr. 8. mit Abbildungen. — Lieferung 1. Jede Lieferung Mark 2.

Klöcker, A., Die Gärungsorganismen in der Theorie u. Praxis der Alkoholgärungsgewerbe. Mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen und Arbeiten

Digitized by Google

gärungsphysiologischer und gärungstechnischer Laboratorien. Stuttgart 1900. gr. 8. Mark 8.

Leyser-Heiss, Handbuch der Bierbrauerei. 10. Auflage, unter Mitwirkung von G. Luff, A. Klöcker, R. Stetefeld u. H. Vogel herausgegeben von E. Leyser. Stuttgart 1900. gr. 8. mit Tafeln u. Abbildungen. Mark 24.

Lippmann, E. O. v., Die Entwickelung der Deutschen Zuckerindustrie von 1850 bis 1900. Festschrift zum 50-jährigen Bestande des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie. Berlin 1900. gr. 8.

Ostwald, W., Grundlinien der anorganischen Chemie. Leipzig 1900. gr. 8. XIX u. 795 SS. mit 122 Holzschnitten. Leinenband. Mark 16.

Schimper, A. F. W., Anleitung zur mikroskopischen Unters. der vegetabilischen Nahrungs- u. Genufsmittel. 2., umgearbeitete Aufl. Jena 1900. gr. 8. VIII u. 158 SS. mit 134 Abbildungen. Mark 4.

Schneidemühl, G., Die animalischen Nahrungsmittel. Ein Handbuch zu ihrer Unters. u. Beurteilung. (In ca. 5 Abteilungen.) Wien 1900. gr. 8. mit 1 kolorierten Tafel und zahlreichen, zum Teil farbigen Abbildungen. — Abteilung II: S. 193—384 mit 1 kolor. Tafel u. 46 Abbildungen. Jede Abteilung Mark 4,80.

Schneider, A., u. Süss, P., Handkommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich. 4. Ausgabe (Pharmacopoea Germanica, editio IV). 3. Auflage des Hirsch-Schneider'schen Kommentars. Göttingen 1900. gr. 8. mit Abbildungen. — Lieferung 1: S. 8 u. 1—64. Jede Liefg. Mark 1,60.

Schoop, P., Elektrische Bleicherei. Stuttgart 1900. gr. 8. 34 SS. mit 31 Abbildungen. Mark 1,20.

Stift, A., Die Krankheiten der Zuckerrübe. Nach den Erfahrungen der Wissenschaft u. Praxis bearbeitet. Wien 1900. gr. 8. VIII u. 115 SS. m. 16 Farbendrucktafeln. Mark 6.

Tulleken, J. E., Indigo en zijn onderzoek. Leiden 1900. gr. 8. VI und 107 SS. Mark 4,50.

Wachter, V., Das Wichtigste der organischen Chemie. München 1900. gr. 8. VII und 60 SS. kart. Mark 1.

Wichelhaus, H., Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. 2., durch Nachträge ergänzte Ausgabe. Braunschweig 1900. gr. 8. 59 SS. Mark 0,80.

Wotruba, R., Lehrbücher der Elektrotechnik. Einführung in die Hauptgebiete der Elektrotechnik. (In 3 Bänden.) Band I: Der elektrische Strom, seine Gesetze u. Wirkungen in der Strombahn, nebst Anleitung zur Durchführung von Praktikumsarbeiten. 1. Hälfte. Jena 1900. gr. 8. 80 SS. mit Abbildungen.
Das Werk erscheint in 6 Halbbänden zum Preise von je Mark 2,50.

Neue Patente.*)

Kl. 6 b. Nr. 113977 vom 3/1. 1900, bezw. 19/12. 98. [4/10. 1900].

Adolf Marbach, Wien und **Emil Kafka**, Olmütz, *Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zwecke der Preſshefe- und Spiritusfabrikation.* Die Melasse wird bei 70° mit Schwefelsäure angesäuert, die saure, eventuell invertierte Melasselsg. bei derselben Temperatur mit schwefliger S. u. Zinkstaub versetzt, zum Kochen erhitzt, mit Kalk neutralisiert u. schliefslich filtriert u. geklärt. Hierauf kann die übliche Ansäuerung der Melasse vor ihrer Anstellung mit Hefe vorgenommen werden.

Kl. 8 i. Nr. 114024 vom 24/10. 99. [3/10. 1900].

Chemische Fabrik Altherzberg, Alwin Nieske, Dresden, *Verfahren, organische Stoffe durch Imprägnieren mit molybdänsaurem Natrium gegen Feuersgefahr sowie gegen Zerstörung durch die Atmosphärilien oder Lebewesen zu schützen.* Die Stoffe (Webstoffe, Kleidungsstücke, Federn, Wertpapiere, Urkunden etc.) werden mit 10%ig. Lsg. von molybdänsaurem Natrium imprägniert. Sie sollen dadurch insbesondere auch die Fähigkeit verlieren, beim Ankohlen weiterzuglimmen.

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

Gegenüber der bekannten Anwendung von wolframsauren Salzen sind verschiedene Vorzüge angegeben.

Kl. 12 d. Nr. 113 783 vom 23/1. 97. [3/10. 1900].

C. Sellenscheidt, Berlin, *Wasserfilter mit Reinigungseinrichtung.* Die an den Seiten des Wasserfilters befindlichen Ableitungskammern sind mit einem Sammelraum verbunden, so dafs aus dem Sammelraum Reinwasser zum Gebrauch entnommen werden kann, auch während Reinwasser aus den Ableitungskammern rückwärts durch die Kieskammern fliefsend, die Filter und Zuleitungskammern ausspült. Den Zuleitungskammern kann ein Verteilungsraum mit Schlammauslässen vorgelagert sein, auch können die Wände zwischen Zuleitungs- und Kieskammern schräg durchbrochen sein.

Kl. 12 d. Nr. 113 847 vom 23/9. 99. [5/10. 1900].

(Zus. zu DRP. 104 620 vom 9/12. 97. [C. **99.** II. 1039].)

Carl Sellenscheidt, Berlin, *Einrichtung zur Herstellung von Filterelementen.* Auf die die inneren Siebplatten zusammenhaltende Gewindebüchse wird je eine kleine Scheibe oder sogenannter Wirbel aufgebracht, der sich auf die Mitte der äufseren Siebplatten auflegt und diese in ihrer Lage unverrückbar festhält, sobald beim Zusammenpressen der Filtermasse durch die Schraubenspindel dem Wirbel seine bestimmte Stellung gegeben worden ist.

Kl. 12 d. Nr. 113 930 vom 11/10. 98. [5/10. 1900].

Otto Fromme, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Filterschichten in Bierfiltern und dergl.* Das aufserhalb des Filters zu einem Brei verd. Filtermaterial wird unter Druck gesetzt, durch Rohrleitungen zwischen die die Filterkammern abschliefsenden Siebböden geleitet und hier zu einem den Zwischenraum der Siebböden füllenden Kuchen festgepreſst, während das W. durch die Siebböden abfliefst.

Kl. 12 n. Nr. 114 392 vom 5/1. 99. [9/10. 1900].

(Zus. zu DRP. 110 681 vom 10/5. 98. [C. **1900.** II. 226].)

Otto Meurer, Köln a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydsulfat aus Schwefelkies.* Zur Überführung des Schwefelkieses im Eisenmonosulfid kann man statt der Alkalipolysulfide auch Alkalimonosulfid benutzen, oder auch Mischungen, welche beim Erhitzen Alkalimonosulfid liefern, z. B. Natriumsulfat und Kohle. Erhitzt man z. B. Schwefelkies mit schwefelsaurem Natrium und Kohle in der Muffel bis zum Schmelzen, so entsteht nach folgenden Gleichungen Eisenmonosulfid:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO;$$
$$Na_2S + 5FeS_2 = Na_2S_5 + Fe_4S_5 + FeS.$$

Die weitere Verarbeitung der erkalteten Schmelze erfolgt in der im Hauptpatent angegebenen Weise.

Kl. 12 o. Nr. 113 848 vom 18/7. 99. [3/10. 1900].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Isonitrosoäthenyldiphenylamidin.* Nach WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 251; C. **72**. 322) reagieren Chloral und Anilin unter B. von Trichloräthylidendiphenamin, $(CCl_3)\cdot CH(NHC_6H_5)_2$, auf einander. Chloralhydrat verhält sich ebenso wie Chloral. Dagegen verläuft die Rk. ganz anders bei Ggw. von salzsaurem Hydroxylamin. In dem intermediär entstehenden Trichloraldoxim ist die Reaktionsfähigkeit der trichlorierten Methylgruppe so erhöht, dafs alles Chlor mit dem Anilin reagiert und als Endprodukt *Isonitrosoäthenyldiphenylamidin* von der Formel $(C_6H_5NH)(C_6H_5N:)C\cdot CH(:NOH)$ entsteht. In die auf 90—100° erhitzte Mischung von salzsaurem Hydroxylamin, W. und Anilin trägt man unter Rühren Chloralhydrat vorsichtig ein. Nach beendeter Rk. wird die homogene Mischung mit Eiswasser und Natronlauge gut durchgemischt, das Anilin sowie alkaliunl. Nebenprodd. durch wiederholte Extraktion mit Ä. entfernt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird der Nitrosokörper in Ä. aufgenommen. Das reine

Digitized by Google

Isonitrosoäthenyldiphenylamidin bildet ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver; F. 131—132°; ll. in A., Ä., Bzl., verd. SS. u. Ätzalkalien. Die schwach rötlichgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen zuerst schwärzlich braunviolett, gegen 100—110° intensiv gelbrot; unter Ammoniakabspaltung entsteht ein Isatinderivat, das sich glatt in Isatin oder in Indigo umwandeln läfst.

Kl. 12 e. Nr. 113978 vom 18/7. 99. [3/10. 1900].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung eines Thioamids von der Formel* $(C_6H_5NH)(C_6H_5N:)C\cdot CS(NH_2)$. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh., mit etwas Ammoniak versetzte Lsg. läfst sich *Hydrocyancarbodiphenylimid* nicht wie andere Nitrile in das entsprechende Thioamid überführen. Der Schwefelwasserstoff wirkt zwar lebhaft auf das Hydrocyancarbodiphenylimid ein, es tritt aber Anilinabspaltung ein, so dafs *phenylierter Rubeanwasserstoff* entsteht:

$$(C_6H_5NH)(C_6H_5N:)C\cdot CN + (H_2S)_2 = C_6H_5NH_2 + (C_6H_5NH)CS\cdot CS\cdot NH_2.$$

Das *Thioamid*, $(C_6H_5NH)(C_6H_5N:)C\cdot CS\cdot NH_2$, läfst sich indessen gewinnen, wenn man das Hydrocyancarbodiphenylimid mit gelbem Schwefelammonium behandelt. Das gelbe Schwefelammonium reagiert hier analog dem Wasserstoffsuperoxyd, das bekanntlich Nitrile glatt in Säureamide überführt. Es ist ohne Einfluſs auf den Verlauf der Rk., ob das gelbe Schwefelammonium aus dem farblosen durch Stehenlassen oder durch Auflösen von Schwefel hergestellt wurde. Je nach der innegehaltenen Temperatur ist die Rk. in 1—2 Tagen beendet. Das Thioamid, $C_{14}H_{13}N_3S$, bildet, aus A. umkrystallisiert, dünne, goldgelbe, glänzende Prismen. F. 161—162°, l. in verd. Mineralsäuren, beim Erwärmen in verd. Natronlauge. Das Chlorhydrat krystallisiert in gut ausgebildeten, zu Büscheln gruppierten gelblichen Prismen. Das Thioamid dient als Zwischenprod. zur Darst. von Isatinderivaten und von künstlichem Indigo.

Kl. 12 e. Nr. 114194 vom 15/1. 99. [3/10. 1900].

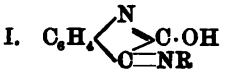
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxyaldehyde.* Die Einwirkungsprodd. von Halogenwasserstoffsäuren auf Formaldehyd, insbesondere der *Chlormethylalkohol* (vergl. DRP. 57621; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 92; C. **91**. II. 664), geben mit aromatischen Verbb. im allgemeinen, insbesondere mit Phenolen, hochmolekulare, oft harzartige Körper, welche mit den von KLEEBERG (LIEBIG's Ann. **263**. 284) und in der Patentschrift 101191 (C. **99**. I. 959) beschriebenen komplizierten Methylenverbb. identisch oder verwandt zu sein scheinen. Wenn man aber die erwähnten Reaktionsprodd. zwischen Formaldehyd und Halogenwasserstoffsäuren in Ggw. von wasserentziehenden starken SS., insbesondere von konz. Halogenwasserstoffsäuren, konz. Schwefelsäure, Phosphorsäure etc., auf aromatische Oxyaldehyde einwirken läfst, so tritt die Gruppe CH_2X, wobei X ein Halogen bedeutet, in den Benzolkern. In den Prodd. ist das Halogen überaus leicht beweglich, so dafs es schon durch W. in der Kälte als Halogenwasserstoff abgespalten wird unter B. aromatischer Alkohole. Mit Alkoholen der Fettreihe entstehen die entsprechenden Äther der aromatischen Alkohole, durch Einw. von Phenolen, bezw. Aminen werden wertvolle Kondensationsprodd. erhalten. Bei der Einw. von Metallsalzen findet ein Austausch des Halogens gegen den betreffenden Säurerest statt. Es ist zur Ausführung der Rk. nicht nötig, die Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. Chlormethylalkohol, Brommethylalkohol, Jodmethylalkohol etc., zu reinigen oder zu isolieren, es lassen sich auch die bei der Einw. von Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Körpern, wie Methylal, Paraform, Oxychlormethyläther, Oxymethylsulfosäure etc., auf konz. Halogenwasserstoffsäuren erhaltenen Rohprodd. und Laugen verwenden, u. andererseits kann die B. dieser Einwirkungsprodd. bei Anwesenheit der Oxyaldehyde stattfinden, so dafs sie also nur intermediär entstehen und zugleich mit letzteren unter B. der neuen Körper in Rk. treten. Das *Chlormethylderivat des Salicylaldehyds*, $C_8H_7O_2Cl = C_6H_3(CHO)(OH)(CH_2Cl)$, krystallisiert aus Bzl. in farblosen, dicken

Digitized by Google

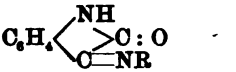
Nadeln, F. 88°. Das *Brommethylderivat des Salicylaldehyds* stellt ein weifses Krystallpulver, F. 106°, dar. Das *Jodmethylderivat des Salicylaldehyds* schmilzt bei 87°; *Chlormethylderivat des Vanillins*, farblose Blättchen, F. 127°. Die Substanzen sollen als pharmazeutische Prodd. u. als Zwischenprodd. für die Darst. von Teerfarbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12 p. Nr. 113979 vom 18/7. 99. [3/10. 1900].

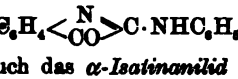
Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Isatin.* Durch Einw. von Ammoniak oder primären Aminen auf Isatin entstehen bekanntlich die sogen. Imesatine der allgemeinen Formel I., bezw. der Pseudoform II., welche sich durch Erwärmen mit SS. wieder in ihre Komponenten zerlegen lassen. In analoger



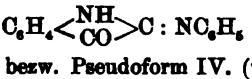
I.



II.



III.



IV.

Weise wird auch das *α-Isatinanilid* der Formel III., bezw. Pseudoform IV. (vgl. die Patente 113980 u. 113981, nachstehend) durch Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in *Isatin* u. Anilin gespalten, trotzdem es mit konz. Schwefelsäure ohne Veränderung bis auf 110° erhitzt werden kann.

Kl. 12 p. Nr. 113980 vom 18/7. 99. [3/10. 1900].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von α-Isatinanilid.* Isonitrosoäthenyldiphenylamidin geht beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in α-Isatinanilid über (vgl. DRP. 113981, nachstehend). Das *Hydrocyancarbodiphenylimid* verhält sich ebenso, wie schon aus der von LAUBENHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2155; C. **81**. 53) beobachteten Farbenrk. hervorgeht. Es entsteht aber hierbei nur sehr wenig α-Isatinanilid, ebenso wie aus dem *Säureamid*, $(C_6H_5NH)(C_6H_5N:)C\cdot CO\cdot NH_2$, das aus dem Hydrocyancarbodiphenylimid durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten wird; glänzende, gelbliche Krystallblättchen, F. 154—155°. Das gemäfs Patent 113978 (siehe S. 928) darstellbare Thioamid, $(C_6H_5NH)(C_6H_5N:)C\cdot CS\cdot NH_2$, liefert dagegen beim Eintragen in erwärmte konz. Schwefelsäure quantitativ *α-Isatinanilid* nach der Gleichung:

$$(C_6H_5NH)\cdot C(:NC_6H_5)CS\cdot NH_2 + H_2SO_4 =$$
$$C_6H_4<^{N}_{CO}>C\cdot NHC_6H_5 + NH_3 + SO_2 + H_2O + S.$$

Nach erfolgtem Farbenumschlag in Gelbrot fällt man das entstandene α-Isatinanilid durch Einfliefsenlassen der erkalteten schwefelsauren Lsg. in überschüssige, mit Eis versetzte Sodalsg. aus. Durch Umkrystallisieren aus Bzl. oder Schwefelkohlenstoff wird das α-Isatinanilid von dem beigemischten Schwefel getrennt.

Kl. 12 p. Nr. 113981 vom 18/7. 99. [3/10. 1900].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von α-Isatinanilid.* Zur Überführung des gemäfs Patent 113848 (s. oben) darstellbaren *Isonitrosoäthenyldiphenylamidins* in α-Isatinanilid trägt man ersteres in 40—50° w., konz. Schwefelsäure, event. unter Kühlung, so ein, dafs durch die nach jedem Zusatz eintretende Selbsterwärmung die Temperatur 95° nicht überschreitet. Die anfangs rötlichgelbe schwefelsaure Lsg. des Isonitrosokörpers färbt sich mit steigender Temperatur schwärzlich braunviolett. Man erhitzt schliefslich auf 105—110°, bis vollständiger Farbenumschlag in ein intensives Gelbrot stattgefunden hat. Die erkaltete schwefelsaure Lsg. wird ebenso, wie in Patentschrift 113980 (vorstehend) angegeben, verarbeitet. *α-Isatinanilid* bildet, aus Bzl. umkrystallisiert, stark glänzende, dunkelbraunviolette, fast schwarze Nadeln; F. 126°, ll. in h. A., Ä., Bzl. und Schwefelkohlenstoff, in A. mit gelbbrauner, in Bzl. mit himbeerroter Farbe. Mit Natronlauge wird die gelbbraune alkoh. Lsg. intensiv blau, nach einiger Zeit verblassend. Beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht Isatin und Anilin. Mit Phenylhydrazin liefert das Anilid ein

Digitized by Google

zinnoberrotes Hydrazon, wodurch die α-Stellung der Anilidgruppe dargethan wird. Das α-Isatinanilid findet zur Darst. von Isatin und Indigo Verwendung.

Kl. 12 p. Nr. 114025 vom 30/3. 99. [5/10. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung chlorhaltiger Derivate von Pyrazolonabkömmlingen.* Ähnlich der Anlagerung von Benzoylchlorid an Antipyrin (vergl. LIEBIG's Ann. **293**. 42 ff.) verbinden sich Kohlenoxychlorid und seine Polymolekularen, Perchlormethylformiat und Hexachlordimethylcarbonat mit Pyrazolonderivaten vom Typus des Antipyrins oder deren Homologen, wie z. B. p-Tolyldimethylpyrazolon, Methylantipyrin etc., zu neuen Additionsprodd. So scheidet sich z. B. weifses, krystallinisches *Antipyrinchlorcarbonyl* ab, wenn man zu einer Lsg. von Antipyrin in Bzl. eine Phosgenlsg. bringt oder gasförmiges Phosgen in dieselbe einleitet. Mit W. zerfällt es in Kohlensäure, salzsaures Antipyrin und Salzsäure; mit Alkoholen, Phenolen, sauren Phenoläthern etc. erfolgt glatte Umsetzung zu Chlorkohlensäureestern u. salzsaurem Antipyrin. Durch diese Reaktionsfähigkeit zeichnen sich die neuen Prodd. vor dem bekannten Benzoylchloridadditionsprod. aus. Die Chlorcarbonyle sollen zur Darst. pharmazeutischer Prodd. technische Verwendung finden.

Kl. 12 r. Nr. 114196 vom 6/6. 99. [5/10. 1900].

Josef Ludwig Hawliczek, Liverpool, *Verfahren zur Gewinnung von Aceton.* Aus der Patentschrift 40982 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. Ref. 111; C. **88**. 27) ist es bekannt, Aceton durch Erhitzen einer Mischung von Sägemehl und gelöschtem Kalk herzustellen. Dieses Verf. hat verschiedene Übelstände, insbesondere ist die entstehende Holzkohle infolge der Beimischung von Kalk unbrauchbar. Dies wird verhütet durch die Verwendung von Holzblöcken, welche man mit einer dünnen Schicht Kalk oder anderer alkal. Erden oder einer beim Erhitzen ein Oxyd oder Carbonat liefernden Verb. eines Schwermetalls umkleidet. Die sich in den Holzblöcken bei der Dest. entwickelnden Dämpfe durchstreichen die Kalkschicht, es findet Umsetzung in essigsauren Kalk statt, und bei entsprechend hoher Temperatur geht gleichzeitig die Zers. in kohlensauren Kalk u. Aceton vor sich. Die Kalkschicht bleibt so lange aktiv, als Essigsäure vorhanden ist. Wenn alle Essigsäure ausdestilliert ist, ist der in Holzkohle verwandelte Holzblock von einer losen Schicht kohlensaurem Kalk umgeben, die in der Regel von selbst abfällt. Je nach dem verwendeten Umkleidungsmaterial mufs man mehr oder weniger hoch erhitzen; bei Baryt etwa auf 300°, bei Kalk und Magnesia ungefähr auf 500°.

Kl. 22 b. Nr. 114200 vom 9/2. 99. [3/10. 1900].
(Zus. zu DRP. 102532 vom 15/2. 99. [C. **99**. I. 1132]).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Bei dem aus der Patentschrift 102532 bekannten Verf. zur Darst. eines blauen Wollfarbstoffs durch Reduktion von Dibromdinitroanthrarufin läfst sich letzteres durch die Monobromdinitroanthrarufinmonosulfosäure u. durch die Monobromdinitrochrysazinmonosulfosäure ersetzen; man erhält so Farbstoffe von gröfserer Löslichkeit und besserem Egalisierungsvermögen. Die neuen Prodd. zeichnen sich auch vor der aus Patentschrift 96364 (C. **98**. I. 1256) bekannten Diamidoanthrarufindisulfosäure durch gröfsere Waschechtheit aus. Die zur Reduktion verwendete *Monobromdinitroanthrarufinmonosulfosäure* wird durch Eintragen von Brom in die wss. Lsg. des Na-Salzes der Dinitroanthrarufinmonosulfosäure dargestellt; orange gefärbtes, krystallinisches Pulver, l. in W. mit gelber Farbe, in Natronlauge gelbrot. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 liefert auf Zusatz von Borsäure einen rotgefärbten Borsäureäther, der beim Erwärmen violettrot wird u. ein Spektrum zeigt, welches aus zwei schwachen Linien in Grün u. Gelb besteht. Die Reduktion zu *Monobromdiamidoanthrarufinmonosulfosäure* kann entweder in saurer Lsg. durch Zinnchlorür oder in alkal. Lsg. durch Schwefelnatrium erfolgen. Der Farbstoff ist in W. swl. mit blauer Farbe, in Alkalien mit blauer bis grünblauer Farbe. Die

Digitized by Google

gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Zusatz von Borsäure zunächst rot, nach längerem Stehen blau. Die *Monobromdinitrochrysaxinmonosulfosäure* wird in analoger Weise gewonnen wie die Bromdinitroanthrarufinmonosulfosäure; ihre Salze sind leichter l. als die entsprechenden Salze des Anthrarufinderivats. Das saure K-Salz bildet kleine, gelbe Krystalle, l. in W. mit gelber Farbe, in verd. NaOH oder Soda bräunlichgelb, in Ammoniak violettstichig rot. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von Borsäure gelbrot, ohne charakteristisches Spektrum. Die *Monobromdiamidochrysaxinmonosulfosäure* ist in k. W. swl., in h. ll. mit blauer Farbe; ihre Alkalisalze sind in k. W. ll. mit rein blauer Farbe. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 liefert einen blafsroten Borsäureäther.

Kl. 22 b. Nr. 114261 vom 9/6. 99. [5/10. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen der Akridinreihe.* Die in der Patentschrift 79250 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** R. 440; C. **95.** I. 912) beschriebenen *Säurederivate von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen* geben durch Kondensation mit solchen Aminen oder Diaminen der Benzol- oder Naphtalinreihe, in welche der Methankohlenstoff in o-Stellung zu einer Amidogruppe eintritt (wie z. B. p-Toluidin, p-Phenetidin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Amidodialkylanilin, m-Toluylendiamin), neue Basen, welche sich durch die Eigenschaft auszeichnen, dafs sie beim Erhitzen mit verd. S. äufserst glatt bereits bei verhältnismäfsig niedriger Temperaturen in wertvolle Akridinderivate übergehen, indem dabei unter Abspaltung des Säurerestes und von Ammoniak Ringschlufs eintritt. Die so dargestellten Farbstoffe aus *Acetyl-m-amidotetramethyldiamidobenzhydrol* l. sich in W. mit orange bis brauner Farbe und gelbgrüner oder grüner Fluoreszenz.

Kl. 22 b. Nr. 114263 vom 28/10. 99. [9/10. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung brauner Beizenfarbstoffe aus Rufigallussäure.* Durch Behandlung mit Halogenen geht *Rufigallussäure* (1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon) in wertvolle, kräftige Farbstoffe über. Die Prodd. sind rotbraune Farbstoffe von grofser Echtheit. *Bromrufigallussäure* erhält man durch Einw. von (15 kg) Brom auf (10 kg) in Eisessig fein verteilte Rufigallussäure. Rote Nädelchen, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich swl. mit gelbroter Farbe; in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, auf Zusatz von Borsäure blau. Das Spektrum zeigt ein breites Band zwischen Rot und Gelb. Chromgebeizte Wolle wird in kräftigen rotbraunen Tönen gefärbt. *Chlorrufigallussäure* wird dargestellt durch Einleiten von Chlor in die Lsg. der Rufigallussäure in Monohydrat bis sich das Spektrum einer in borsäurehaltiger H_2SO_4 gelösten Probe nicht mehr ändert. Braunrote bis gelbrote Paste von ähnlichen Eigenschaften wie das Bromderivat.

Kl. 22 d. Nr. 114268 vom 3/10. 99. [9/10. 1900].

Société française de couleurs d'aniline de Pantin, Pantin b. Paris, *Verfahren zur Darstellung von direkt färbenden Baumwollfarbstoffen.* Die durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen darstellbaren *Phtaleïne* oder deren Halogenderivate werden mit Schwefel und Schwefelalkalien auf hohe Temperatur (280—300°) erhitzt. In der Patentschrift sind Beispiele für die Verwendung von *Phenolphtaleïn*, *Fluoresceïn* und *Eosin* angegeben. Die Prodd. l. sich in W., Alkalilaugen oder Schwefelalkalien und werden aus diesen Lsgg. durch SS. wieder gefällt. Die Ausfärbungen auf ungebeizte Baumwolle werden durch Nachbehandeln mit Kupferchlorid dunkler.

Kl. 22 d. Nr. 114269 vom 9/11. 99. [5/10. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines blauen, schwefelhaltigen Farbstoffes.* Ein blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff von grofser Echtheit wird erhalten, wenn man p-Amido-p-oxydiphenylamincarbonsäure, $(NH_2)^4C_6H_4(NH)^1C_6H_3(OH)^4(COOH)^3$, oder p-Nitro-p-oxydi-

Digitized by Google

phenylamincarbonsäure, $(NO_2)^4C_6H_4(NH)^1 \cdot C_6H_3(OH)^4(COOH)^3$, mit Schwefel und Schwefelalkali verschmilzt u. die entstandene Leukoverbindung oxydiert. Der Farbstoff stellt ein metallglänzendes Pulver dar, swl. in W., in konz. H_2SO_4 l. mit dunkelblauer Farbe. Die *p-Amido-p'-oxydiphenylamincarbonsäure*, $(NH_2)^4C_6H_4(NH)^1 \cdot C_6H_3(OH)^4(COOH)^3$, gewinnt man aus der *p-Amido-p-oxydiphenylaminsulfocarbonsäure*, $(SO_3H)^3(NH_2)^4C_6H_3(NH)^1 \cdot C_6H_3(OH)^4(COOH)^3$, welche durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure u. p-Amidosalicylsäure und nachfolgende Reduktion erhalten wird. Durch Erhitzen mit verd. SS. unter Druck spaltet man die Sulfogruppe ab. Die Carbonsäure bildet weiße Krystalle, l. in Soda, durch Essigsäure wieder fällbar. Aus der *p-Nitro-p-oxydiphenylaminsulfocarbonsäure* wird in analoger Weise die *p-Nitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure*, $(NO_2)^4C_6H_4(NH)^1C_6H_3(OH)^4(COOH)^3$, gewonnen; braune Nadeln, l. in h. W. mit orangegelber Farbe; liefert bei der Reduktion die oben erwähnte Amidoverbindung.

Kl. 22 d. Nr. 114802 vom 11/6. 97. [3/10. 1900].

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft, Koblenz, *Verfahren zur Darstellung substantiver Farbstoffe für Baumwolle.* Schwarze substantive Baumwollfarbstoffe werden gewonnen durch Einw. von Schwefel auf ein Gemisch aus je 1 Mol. eines Paraderivats mit einem Metaderivat der Benzolreihe, u. zwar muß wenigstens eine der Komponenten ein Amidophenol oder ein Diamin sein. In der Patentschrift ist die Verwendung folgender Gemische durch Beispiele erläutert: Hydrochinon + m-Amidophenol, Hydrochinon + m-Phenylendiamin, Resorcin + p-Amidophenol, Resorcin + p-Phenylendiamin, m-Amidophenol + p-Amidophenol, m-Amidophenol + p-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin + m-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin + p-Amidophenol. Die Prodd. sind in W. unl., in Schwefelnatrium l., in verd. NaOH und in verd. SS. zum Teil l., zum Teil unlöslich.

Kl. 30 i. Nr. 114274 vom 27/4. 99. [9/10. 1900].

Société marseillaise d'hygiène publique et de desinfection, Marseille, *Verfahren zur Desinfektion mittels Formaldehyddämpfen.* Mit den Formaldehyddämpfen werden den zu desinfizierenden Gegenständen gleichzeitig Senföldämpfe zugeführt, um die koagulierende Wirkung der Formaldehyddämpfe auf Eiweißstoffe aufzuheben.

Kl. 30 i. Nr. 114275 vom 28/4. 99. [6/10. 1900].

Georg Frank, Wiesbaden, *Verfahren zum Desinfizieren tierischer Haare mittels der Dämpfe des Holzessigs.* Die zu desinfizierenden Haare werden mit Holzessigdämpfen behandelt. Hierdurch sollen insbesondere auch die Milzbrandsporen sicher vernichtet werden. Weder der im Holzessig enthaltenen verd. Essigsäure, noch den phenolartigen Körpern allein soll die starke bacillentötende Eigenschaft des Holzessigs zukommen.

Kl. 40 a. Nr. 113037 vom 10/2. 97. [20/9. 1900].

G. Döllner, Rixdorf b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Metallen oder Legierungen.* Bei den durch die Patente 112586 und 96317 (C. **98**. I. 1183) geschützten Verfahren werden Gemische von Aluminium oder Magnesium und Aluminium mit den sauerstoff- oder schwefelhaltigen Metallverbb. von einer Stelle aus erhitzt und dadurch die Rk. eingeleitet. Es wurde nun gefunden, daß man bei diesem Verf. statt des Aluminiums und Magnesiums auch die zerkleinerten Erd- oder Erdalkalicarbide mit oder ohne Zumischung von Aluminium oder Magnesium verwenden kann. Die Rk. kann dadurch eingeleitet werden, daß man zunächst eine heftiger reagierende Zündmischung entzündet und von dieser die Zündung auf die Hauptmischung überträgt. Stellt man die Legierungen her, so kann man auch einen oder mehrere Komponenten der Legierung zur Reaktionsmischung in Metallform von vornherein beifügen.

Schluß der Redaktion: den 8. Oktober 1900.

Digitized by Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 15. Oktober 1900.

12 d. B. 26319. **Zentrifugierverfahren** für Gemenge aus festen Stoffen und Flüssigkeiten. Edward Webster Beach, Chicago. 3/2. 1900.

12 q. F. 12151. **Halogenmethyloxybenzaldehyde**, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der — und -benzoësäuren mit aromatischen Oxyverbindungen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/8. 99.

12 q. F. 13033. **H-p-substituierte Diphenylaminderivate**, Verfahren zur Darstellung von — mit freien Orthostellungen; Zusatz z. Pat. 112180. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20/6. 1900.

22 d. A. 6499. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 16/6. 99.

22 d. A. 6508. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwarzer —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24/6. 99.

22 d. A. 6533. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8/7. 99.

22 d. A. 6688. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 26/9. 99.

22 d. C. 9031. **Indazol**, Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen, vom — abgeleiteten Farbstoffs. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 9/11. 99.

22 d. F. 12815. **$\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin**, Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollstoffs aus —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/4. 1900.

22 g. K. 18456. **Öl- und Lackanstriche**. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zum Entfernen von —. Abraham Klee, Vierheim Gr. Hessen. 12/8. 99.

30 i. C. 8725. **Desinfektion**, Verfahren zur — mit Formaldehyd; Zus. z. Pat. 107244. Chemische Fabrik (vorm. E. Schering), Berlin. 29/12. 99.

39 b. T. 6584. **Celluloid**, Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für — Glas, Elfenbein und dergl. John Edward Thornton, Altrincham und Charles Frederick Seymour Rothwell, Manchester. 21/8. 99.

58 b. P. 11608. **Sterilisiergefässe**, Mit einem Entluftungskanal versehener und mit einer scharfrandigen Kappe ausgerüsteter Verschlusskörper für —. Louis Vincent Camille Pauet, Tunis. 26/5. 1900.

68 i. R. 14332. **Casein**, Verfahren zur Fällung von — mittels Äthylschwefelsäure. Dr. Maximilian Riegel, Berlin. 30/5. 1900.

18. Oktober 1900.

12 d. J. 5096. **Filterplatten**, Verfahren zur Herstellung von —. Nicolaus Jacobsohn, St. Petersburg. 31/1. 99.

12 i. L. 13790. **Carbide der Erdalkalimetalle**, Verfahren zur Darstellung von — aus den entsprechenden Erdalkalisulfiden oder -sulfaten. Claude Marie Joseph Limb, Lyon, Frankreich. 2/12. 99.

12 i. S. 13170. **Ozon**, Vorrichtung zur Darstellung von —. Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin. 14/12. 99.

12 o. B. 26552. **Carbonyldiphenylglycinester**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/8. 1900.

12 p. Sch. 14632. **Hefenucleïnsäure**, Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Verbindungen der — mit Quecksilber, Silber und Eisen. Dr. Karl Schwickerath, Detroit, Michigan, V. St. A. 7/4. 99.

12 q. F. 12401. **Anthracenderivate**, Verfahren zur Darstellung von —, welche Halogen am Mittelkohlenstoff enthalten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/11. 99.

12 q. F. 12717. **ω-Cyanmethylanthranilsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. (Nitril der Phenylglycin-o-carbonsäure). Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 4/12. 99.

22 g. A. 7159. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender — aus Pikraminsäure; Zus. z. Pat. 112819. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 31/5. 1900.

22 a. B. 26558. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/3. 1900.

22 a. F. 8931. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung violetter bis roter —; Zus. z. Pat. 95624. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 12/3. 96.

22 b. F. 9914. **Farbstoff der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung eines blauen —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5/5. 97.

22 b. F. 10200. **Farbstoff aus p-Diamidochrysazin** Verfahren zur Darstellung eines blauen —; Zus. z. Anm. F. 9914. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 23/9. 97.

22 b. F. 12400. **Farbstoffe der Phenylanthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/11. 99.

22 e. B. 25265. **Indigofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines violettroten — und seiner Sulfosäure. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5/8. 99.

29 b. F. 12243. **Celluloseprodukte**, Verfahren zur Herstellung fester und glänzender —; Zus. z. Anm. F. 11683. Dr. M. Fremery u. J. Urban, Oberbruch. 12/8. 99.

55 c. P. 11771. **Thonerdealkali-Harzseife**, Verfahren zur Darstellung von — zum Leimen von Papier; Zusatz z. Pat. 113467. D. Peniakoff, Schaete, Belgien. 26/7. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

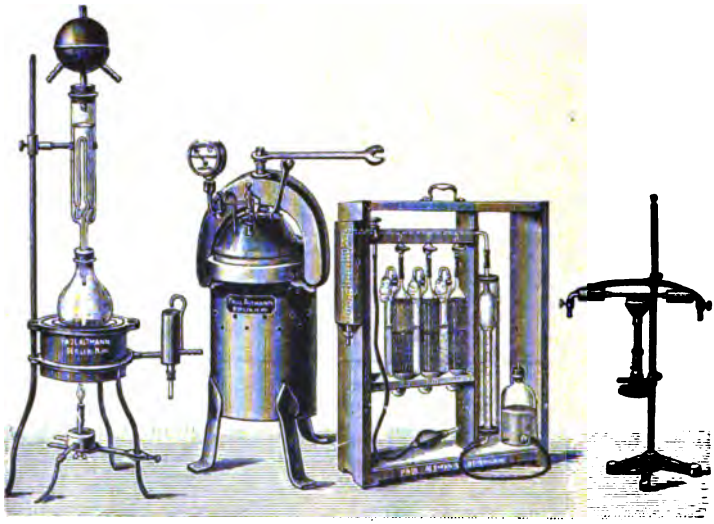
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: **Chemie: No. 412, 413, 414.**

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Hierzu eine Beilage von der Verlagsbuchhandlung **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig** betreffend: **Prof. Dr. H. Erdmann**, Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 18.
S. 933—1004.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Harpoke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. F. Krüger, Ewiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeldt zum elektrolytischen Lösungsdruck 933. — W. Jäger und St. Lindeck, Über das Weston'sche Kadmiumelement 933. — Hans Jahn, Über den Dissociationsgrad etc. stark dissociierter Elektrolyte 933. — J. J. van Laar, Die Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten 934. — G. Bodländer, Über die Löslichkeit der Erdalkalicarbonate etc. 934. — W. Ostwald, Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren 935. — Jan von Zawidzki, Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässeriger Lösungen 936. — F. Haber und F. Bran, Über die Autoxydation 936. — S. Tanatar u. B. Klimenko, Salzbildung in alkoholischer Lösung 937.

Anorganische Chemie. Berthelot, Einwirkung des elektrischen Effluviums auf Schwefelperfluorid 937; Langsame Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf das Glas 938. — L. Vanino und O. Hauser, Reduktion von Nitraten etc. 938. — Berthelot, Unterss. über die Bildung von Salpetersäure etc. 938. — E. Noelting und W. Feuerstein, Darstellung von arsenfreiem Phosphor 938. — Berthelot, Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd etc. 938; Einwirkung von Alkalisulfiden auf Ferrocyankalium 938. — Fonzes-Diacon, Über die Nickelselenide 939. — H. Ley, Zur Konstitution der Uranylsalze 939. — Berthelot, Über das ägyptische Gold 939.

Organische Chemie. Adolf Baeyer u. Viktor Villiger, Nomenklatur der Superoxyde etc. 939; Einwirkung des Permanganats etc. 940. — K. A. Hofmann und Julius Sand, Verbb. von Äthylen und Allylalkohol mit Merkurisalzen 941. — J. Bevad, Über die Reaktion von Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen mit Zinkalkylen 942. — A. Wohl und W. Emmerich, Über den Halbaldehyd der Malonsäure 947. — C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs, Einwirkung von Caro's Reagens auf Furfuraldehyd 947. — Robert Selby Morrell und James Murray Crofts, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate etc. 947. — Iwan Schukow, Optisch-aktive Substanzen der Dessauer Melasseschlempe 948; Verbb. und Eigenschaften der Trehalose 948. — Leo Vignon, Oxycellulose aus Baumwolle, Flachs, Hanf etc. 948. — Frédéric Reverdin u. Pierre Crépieux, Über Nitrierung des m-Chlortoluols 949. — W. Meigen und W. Normann, Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf aromatische Amine 949. — J. von Braun, Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine 950. — Gilbert Thomas Morgan, Zur Chemie

Digitized by Google

der aromatischen Monodiamine 950. — J. von Braun, Eine bequeme Darstellungsweise aromatischer Sulfoharnstoffe 951. — Emil Fischer, Berichtigung 952. — J. von Braun, Darstellung einiger phenylierter Guanidine aus Diphenylcyanamid 952. — A. Hantzsch, Unterss. über die Spaltung der Diazoniumsalze 952; Geschichte der Isonitrosokörper 955. — A. Hantzsch u. J. W. Blagden, Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cuproverbb. 955. — A. Hantzsch, Zur Nomenklatur der Diazoverbb. 957. — Raphael Meldola und Elkan Wechsler, Eliminierung einer Nitrogruppe etc. 958. — Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, Unterss. über den Einfluss der Stellung verschiedener Chromophore im Moleküle auf die Nüance etc. der Farbstoffe 958. — M. Busch u. Bruno Weiss, Über as-Dibenzylhydrazine 958. — A. Wohl, Über ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin 960. — Samuel Smiles, Zur Stereochemie des Schwefels: Eine optisch-aktive Sulfinbase 960. — A. Purgotti und C. Monti, Über einige m-Nitrobenzylderivate 960. — Franz Kunckell, Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone 962; Halogenisierte, aromatische Amidoketone 962. — Franz Kunckell und F. Gotsch, Über α-β-Dichlorstyrole etc. 963. — F. W. Dootson, Kondensation von Acetondicarbonsäuremethylester etc. 963. — Siegfried Ruhemann und H. E. Stapleton, Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe 964. — E. Erlenmeyer jun., Einwirkung von Phenylhydrazin etc. auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester 965. — Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, Chlorierung des m-Acettoluids 966. — F. W. Semmler, Über Carvotanaceton etc. 966. — Martin Onslow Forster u. James Hart-Smith, Trennung von Neobornylamin und Bornylamin 967. — Ferd. Tiemann, Über Pinolsäure etc. 968. — Schimmel & Co., Ätherische Öle 969. — J. Walther, Carvonbestimmung in ätherischen Ölen 970. — A. Tschirch und Ed. Brüning, Unterss. über die Sekrete 970. — Francis E. Francis, Isomere Dibenzylketone etc. 971. — Pietro Bartolotti, Derivate des Benzophenons 971. — Raphael Meldola und Lewis Eynon, Amidoamidine der Naphtalinreihe 972. — Gilbert Thomas Morgan, Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Derivate des β-Naphtylamins 973. — Walter Borsche, Die Konstitution der Metapurpursäure 974. — A. Michaëlis und H. Behn, Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor- und 5-brompyrazol 975. — A. Michaëlis u. G. Schwabe, Über das 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 977. — A. Michaëlis und Th. Sudendorf, Über das p-Tolylmethylchlorpyrazol etc. 979. — Karl Greimer, Giftig wirkende Boragineenalkaloide 980. — H. Pommerehne, Über das Damascenin etc. 981. — Oswald Silberrad, Zur Chemie der Hydrotetrazine etc. 982.

Physiologische Chemie. Walter Bräutigam, Über das Tiliadin 983. — M. Gonnermann, Homogentisinsäure 984. — Th. Bokorny, Über das Myrosin 984, Zur Kenntnis des Myrosins 984. — Berthelot, Absorption des freien Sauerstoffs etc. 984; Bemerkungen über die Acidität des Harns 985.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. H. Bremer, Fleischextrakt etc. 985. — Richard Fanto, Über Leguminosenbrot 985. — Leo v. Schmölling, Zur Kenntnis des Cedernussöles 985. — Adolf Beythien, Bericht über die Thätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899 985.

Mineralogische und geologische Chemie. J. Koenigsberger, Das färbende Medium im Rauchquarz 986. — G. Linck, Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Muthmann zu meinen krystallographischen Abhandlungen 986. — Giulio Elter, Ein eigenartiges Vorkommen von Euphotid in der Nähe von Spezia 987. — W. F. Hillebrand und F. L. Ransome, Carnotit und mit ihm vergesellschaftete Mineralien im westlichen Colorado 987. — G. P. Merrill u. H. N. Stokes, Ein neuer Meteorstein von Allegan, Michigan etc. 987.

Analytische Chemie. U. Antony und E. di Nola, Studium über die Methode von Berthier zur Bestimmung des Wärmeerzeugungsvermögens der festen Brennstoffe 988. — Arthur Bornträger, Kontrolle der Normallaugen und -säuren 989. — A. Smits, H. Raken und P. C. E. Meerum Terwogt, Neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kohlenoxyd im Leuchtgas 989. — L. W. Winkler, Zur Analyse von Salzgemengen 989. — H. Neubauer, Eine abgekürzte Methode der Kalibestimmung in den Kalisalzen 990. — Julius Malkes, Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn 990. — Friedr. Bullnheimer, Die Bestimmung von Wolfram in Erzen 991. — Randolph Van Liew, Über Verluste bei der Bestimmung des Goldes und Silbers in Kupferbarren etc. 992. — L. D. Godshall, Das Probieren von kupferhaltigen Materialien auf Gold und Silber 992. — L. Spiegel, p-Nitrophenol als Indikator 993. — G. Ambühl, Zur Frage der Übereinstimmung der gewichtsanalytisch ermittelten mit der berechneten Milchtrockensubstanz 983. — Henrik Bull, Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette 993. — Dioscoride Vitali, Wie man Bariumverbb. als Ursache einer Vergiftung erkennen kann 994. — Adolf Heinemann, Beitrag zur Prüfung des Leimes 995.

Neue Patente 995.

Digitized by Google

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 18. 31. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Krüger, *Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeldt zum elektrolytischen Lösungsdruck.* (Vgl. Z. physik. Ch. **32**. 360; C **1900**. I. 648.) Der Einwand gegen die Nernst'sche Theorie, dafs danach gar zu kleine Konzentrationen der Ionen in einzelnen Fällen angenommen werden müfsten, ist ganz ohne Bedeutung. Übrigens wäre beim Gleichgewicht zwischen Palladium und einer Lösung des Metalls nicht ein Ion im Raume der Erdkugel, sondern in 1,5 kbm enthalten. Man braucht nur mit Ostwald das Gleichgewicht nicht als statisches, sondern als kinetisches aufzufassen, um sich die Existenz und Wirksamkeit so kleiner Konzentrationen und Drucke begreiflich zu machen. Falsch berechnet hat Lehfeldt auch die Menge Zink, die für jeden qcm Metalloberfläche in Lsg. gehen müfste, damit sich die Doppelschicht am Zink bildet. Es ergiebt sich aus Versuchen über die Polarisationskapazität, dafs dazu nicht 1,27 g, sondern nur 3.10^{-9} g in Lsg. gehen müssen. (Z. physik. Ch. **35**. 18—22. 5/10. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.) Bodländer.

W. Jäger und **St. Lindeck**, *Über das Weston'sche Kadmiumelement. Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Herrn Cohen.* (Vgl. S. 802.) Die Umwandlung des Kadmiumamalgams unterhalb 23° übt selbst bei 10° noch auf die elektromotorische Kraft nur einen praktisch zu vernachlässigenden Einfluſs aus, was langjährige Beobachtungen in der Reichsanstalt ergeben haben. Übrigens sind schon früher statt der von Cohen benutzten Amalgame mit 14,3% solche mit nur 13% Kadmium empfohlen worden. Vorschriftsmäfsig zusammengesetzte und benutzte Kadmiumelemente sind als Spannungsnormale vorzüglich brauchbar. (Z. physik. Ch. **35**. 98—99. 5/10. Physikalisch-technische Reichsanstalt.) Bodländer.

Hans Jahn, *Zur Frage über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte.* Man hat gegen die von dem Vf. in seiner früheren Arbeit (S. 78) angewandte Schlufsweise aus der elektromotorischen Kraft der Konzentrationsketten auf das Verhältnis der Ionenkonzentrationen privatim den Einwand erhoben, dafs die Nernst'sche Ableitung nur für das Verhältnis der osmotischen Drucke gelte. Der Vf. giebt aber eine Ableitung der Nernst'schen Formel, bei der das Gesetz vom osmotischen Druck nicht benutzt wird, bei der sich also aus der elektromotorischen Kraft auf das Verhältnis der Ionenkonzentrationen direkt schliefsen läfst. Auch den Einwand widerlegt der Vf., dafs die Nernst'sche Formel nur für vollkommen dissociierte Elektrolyte gelte. Wichtiger ist der Einwand, dafs der Vf. willkürlich die verdünnteste der von ihm untersuchten Lsgg. für vollkommen dissociiert angenommen hat. Man braucht aber diese Annahme nicht zu machen, sondern kann unter der Annahme, dafs das Massenwirkungsgesetz gilt, aus den Werten der Konzentrationsketten und den Gesamtkonzentrationen der Lsgg. für die verdünnteste Lsg. die Ionenkonzentration berechnen. Führt man die Berechnung aus, so ergiebt sich aus allen sechs Ketten, bei denen Lsgg. sehr wechselnder Konzentration mit derselben verdünntesten Lsg. verglichen wurden, Ionenkonzentrationen für die letztere, die sehr nahe gleich sind, so dafs die Geltung des Massenwirkungsgesetzes aus dieser Übereinstimmung sich ergiebt. Allerdings ist ein

Digitized by Google

gewisser Gang der nahezu gleichen Werte nicht zu verkennen. Die Beweglichkeit der Ionen läßt sich leicht aus den nunmehr bekannten Ionenkonzentrationen berechnen. Es zeigt sich auch bei den verdünntesten Lagg. eine Zunahme der Beweglichkeit mit der Konzentration. (Z. physik. Ch. **35**. 1—10. 5/10. Berlin.) BODLÄNDER.

J. J. van Laar, *Die Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten.* Die Differentialformel von VAN'T HOFF unterscheidet sich nur durch einen zu vernachlässigenden Fehler von der des Vf.'s. Bei der Integration beider Formeln sind Fehler unterlaufen. Der Vf. giebt eine neue Integralformel, deren Fehler zu vernachlässigen ist. Sind L_v die totale molekulare Lösungswärme bei der Sättigungskonzentration s_1 und s_2 die Gesamtlöslichkeit bei den Temperaturen T_1 und T_2, a_1 und a_2 die Dissociationsgrade und R die Gaskonstante, so ist:

$$L_v = \frac{R\,T_1\,T_2 \log\,(1-a_2)\,s_2 - \log\,(1-a)\,s_1}{T_2 - T_1}.$$

Diese Gleichung giebt bei Silberacetat und Silberpropionat Resultate, die besser mit der Beobachtung übereinstimmen als die früheren Formeln von VAN'T HOFF u. dem Vf. (Z. physik. Ch. **35**. 11—17. 3/10. Utrecht.) BODLÄNDER.

G. Bodländer, *Über die Löslichkeit der Erdalkalicarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser.* Man kann aus der Löslichkeit der Kohlensäure in W., der Leitfähigkeit dieser Lagg., der Dissociation des W. und der Löslichkeit des Carbonats in reinem W. die Löslichkeit desselben in kohlensäurehaltigem W. von verschiedenem Kohlensäuredruck mit gutem Anschluß an die direkte Bestimmung berechnen. Für die Konzentration der Ionen HCO_3 in einer Lag. von *Calciumcarbonat* ergiebt sich bei 16° die Beziehung:

$$HCO_3 = 0{,}018\,\sqrt[3]{CO_2},$$

wobei HCO_3 in Grammionen im Liter und CO_2 in Atmosphären Kohlensäuredruck gemessen wird. Analog folgt für *Bariumcarbonat* bei 16°:

$$HCO_3 = 0{,}0158\,\sqrt[3]{CO_2}$$

und für *Magnesiumcarbonat* bei 12°:

$$HCO_3 = 0{,}39\,\sqrt[3]{CO_2}.$$

Man kann auf zwei voneinander unabhängigen Wegen den Grad der hydrolytischen Spaltung der Carbonate in ihren Lagg. in reinem W. berechnen. Das Calciumcarbonat, von dem ein Liter reinen W. nach SCHLÖSING 0,000131 Grammmoleküle löst, ist zum Teil nach der Gleichung dissociiert:

$$2\,CaCO_3 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2$$

oder bei Berücksichtigung auch der elektrolytischen Dissociation nach der Gleichung:

$$CO_3'' + H_2O = HCO_3' + OH'.$$

Für den Grad der Hydrolyse ergiebt die Berechnung auf dem einen Wege 80%, auf dem anderen Wege 83,4%. Vom Bariumcarbonat löst bei 16° ein Liter reinen W. 0,000094 Grammmoleküle, wovon 78,4—84,2% hydrolytisch dissociiert sind. Bei dem krystallisierten Magnesiumcarbonat $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ läßt sich die Hydrolyse nicht genau berechnen, weil bei diesem zl. Salz die Hydrolyse schon weiter führt, nämlich bis zum Auftreten beträchtlicher Mengen freier Kohlensäure neben basischem Carbonat. Man kann aus den abgeleiteten Daten auch die *Hydrolyse der Alkalibicarbonate* berechnen. Auch die Alkalibicarbonate sind nur beständig, wenn die Lag. noch eine gewisse Menge freie Kohlensäure enthält. Ist die Lag. bei Atmosphärendruck mit

Digitized by Google

Kohlensäure u. aufserdem mit Natriumbicarbonat gesättigt, so sind von diesem nur 0,04% nach der Gleichung zerfallen:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Wenn aber der Kohlensäuredruck nur der der atmosphärischen Luft, also 0,0004 Atmosphären ist, ist die Menge des Natriumcarbonats weit beträchtlicher und die scheinbare Löslichkeit des Bicarbonats wesentlich erhöht. Die Löslichkeit aller Bicarbonate ist daher nur bei einem bestimmten Kohlensäuredruck eine bestimmte Gröfse. (Z. physik. Ch. **35**. 23—32. 5/10. Braunschweig. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

W. Ostwald, *Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren.* HITTORF hat gezeigt, dafs das Chrom unter gewissen Umständen sich wie ein unedles, etwa dem Zink ähnliches Metall verhält, während es unter anderen Umständen sich gegen Säuren etwa eine der des Quecksilbers ähnliche Spannung zeigt. Als der Vf. die Ursachen dieses Verhalten untersuchen wollte, fand er bei der Auflösung des aktiven Chroms in Säuren, dafs dieselbe einen periodischen Charakter besitzt. Die Wasserstoffentw. durch SS. ist zunächst langsam, nimmt dann bis zu einem Maximum zu, wird wieder langsam, steigt wieder an etc. Die Dauer der Periode von einem Maximum bis zum nächsten ist dabei bis zu einem gewissen Grade konstant, und auch die Geschwindigkeit des Anstiegs und der Abnahme der Gasentw. ist in jeder Periode fast die gleiche. Die periodischen Änderungen der Geschwindigkeit der Gasentw. konnte der Vf. durch sinnreiche Apparate messen, die denen ähnlich sind, durch die die periodischen Änderungen des Blutdrucks und ähnliche Erscheinungen in den physiologischen Laboratorien gemessen werden. Indem das in einem Kölbchen entwickelte Gas nur durch eine enge Kapillare ins Freie entweichen kann, stellt sich in dem Kölbchen eine periodische Druckänderung her, je nachdem die Gasentw. schneller oder langsamer als der Austritt des Gases aus der Kapillaren erfolgt.

Die periodische Änderung des Druckes ist nicht von einer Änderung in der Lösung, sondern von einer Änderung des Metalls bedingt. Als zwei Stücke Chrom neben einander, aber ohne sich zu berühren, sich in derselben Salzsäure befanden, zeichnete der App. eine Kurve, die sich durch die Summierung der zwei Einzelkurven für jedes Metallstück ergiebt. Wenn sich aber die beiden Stücke Chrom berühren, so hat die Kurve dieselbe Gestalt, wie wenn sich nur ein Stück in der Lsg. befände. Das hängt damit zusammen, dafs passives Chrom, d. h. solches, welches sich in SS. nicht löst, durch Berührung mit aktiven Chrom aktiv gemacht wird. Auch hier bewirkt die Berührung mit dem aktiveren, sich augenblicklich unter stärkerer Wasserstoffentw. lösenden Stück, dafs auch das andere Stück sich schneller l. Verschiedene Stücke Chrom verhielten sich, auch wenn sie derselben Schmelze entstammten, nicht gleichmäfsig. Die Kurven hatten verschiedene Gestalt. Noch stärker ist der Unterschied, wenn man die Stücke vorher durch Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln verschieden stark passiv gemacht hatte und sie dann durch Liegen in Salzsäure freiwillig aktiv werden liefs.

Es wurde der Einfluſs der Natur der S., ihrer Konzentration und der Temperatur auf die Art der Auflösungskurve untersucht. Von besonderem Intresse ist es, dafs bisher nur Chrom einer bestimmten Schmelze die Erscheinungen gezeigt hat, während Chrom, welches später von GOLDSCHMIDT nach seinem Aluminiumverfahren dargestellt worden ist, die Erscheinung nicht zeigt. Es ist noch nicht aufgeklärt, welche Verunreinigungen, oder welche andere Einflüsse gerade der einen Probe Chrom die merkwürdige Eigenschaft der Periodizität der Auflösung erteilt haben.

Die Auflösung des Chroms in SS. und die Gestalt der Kurven wird sehr erheblich durch zum Teil sehr kleine Mengen von gewissen Zusätzen zur Lsg. modifiziert. Die Auflösung wird erheblich verlangsamt, als nur wenig Jodkalium zur

Digitized by Google

Salzsäure gesetzt wurde; stärker wirken in derselben Richtung Cyanide, noch stärker Rhodanide, am stärksten Formaldehyd. Wäscht man die Stücke ab und bringt sie in frische zusatzfreie S., so wechselt die Entw. wieder auf dieselbe Weise wie vor dem Zusatz. Andere Stoffe wirken als Beschleuniger, d. h. sie verkürzen die Perioden, doch sind die bisher untersuchten Beschleuniger nicht in so kleinen Mengen wirksam wie die Verzögerer. Beschleuniger sind Salpetersäure und die niederen Stickoxyde, sowie Bromsäure. Wasserstoffsuperoxyd wirkt wie die Reduktionsmittel verlangsamend. Beschleuniger und Verzögerer in derselben Lsg. superponieren ihre Wirkungen. — Messungen der Spannung des Metalls gegen die Lsg. während der periodischen Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit ergaben, daſs das Metall bei der schnellen Auflösung um 0,1 Volt anodischer ist als bei der langsamen Auflösung. Die Schwankungen der Spannung bei der periodischen Auflösung lassen sich durch eine Kurve von ähnlichem Charakter wiedergeben, wie es die Kurve der Wasserstoffentw. ist. (Z. physik. Ch. **35**. 33—76. 5/10.) BODLÄNDER.

Jan von Zawidzki, *Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässeriger Lösungen.* Um über die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem Inneren der Fl. und ihrer Oberflächenschicht einen Aufschluſs zu erhalten, versetzte der Vf. Lsgg. von Salzsäure und Essigsäure mit so viel Saponin, daſs sie beim Schütteln einen dauerhaften Schaum bildeten. Durch diese Lsgg. wurde ein Luftstrom geleitet, der dünne Schaumblasen mit sich in ein zweites Gefäſs führte, in dem sich diese kondensierten. Die Titration ergab, daſs die Säurekonzentration in dem Schaum bei Salzsäure um etwa 0,8, bei Essigsäure um etwa 0,3% gröſser war als in der Fl. Die Verdunstung des W. und der gelösten S. beeinfluſst das Resultat, aber doch nicht so, daſs sie die ganze Erscheinung hervorruft. Sie hätte für sich allein bei Salzsäure im entgegengesetzten Sinne die Konzentrationen verschieben müssen als bei Essigsäure. Auch Saponin selbst geht in reichlicherem Maſse in den Schaum als in die Fl. über. Isobuttersäure verhindert die Schaumbildung durch Saponin, A. vom Überschreiten einer gewissen Konzentration an. Alle Erscheinungen stehen qualitativ mit den Forderungen der Theorie im Einklang. (Z. physik. Ch. **35**. 77—80. 5/10. Leipzig. Physik.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

F. Haber und **F. Bran**, *Über die Autoxydation. II.* (Vgl. S. 758.) Während die Vff. bei der Autoxydation unter Ausschluſs von W. die Superoxydtheorie annehmen, nach welcher das Sauerstoffmolekül primär von dem autoxydablen Körper aufgenommen wird, der dann ein Atom aktiveren Sauerstoffs abspalten kann, geben sie für die Autoxydation bei Ggw. von W. der Anschauung von MORITZ TRAUBE den Vorzug, nach welcher zunächst unter Mitwirkung von W. Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, das in einem zweiten Stadium oxydierend wirkt:

$$M + O_2 + H_2O = MO + H_2O_2,$$
$$H_2O_2 + M = H_2O + MO.$$

Es scheint aber, daſs die Vff. die erste Reaktion nicht so sehr im Sinne von M. TRAUBE in die Teilreaktionen zerlegt denken:

$$M + H_2O = MO + H_2,$$
$$H_2 + O_2 = H_2O_2,$$

als vielmehr in die Teilreaktionen:

$$M + O_2 = MO + O,$$
$$O + H_2O = H_2O_2,$$

welche Anschauung mehr den Ansichten von HOPPE-SEYLER entsprechen würde.

Die beiden Hauptreaktionen bedingen, daſs immer, wenn in Ggw. eines autoxydablen Körpers ein zweiter für sich nicht leicht oxydabler Stoff in äquivalenter Menge

Digitized by Google

in den Oxydationsprozeſs hineingezogen wird, einer der beiden Stoffe von Wasserstoffsuperoxyd leicht, der andere schwer angegriffen wird. Nur so erklärt sich die gleiche Teilung des aufgenommenen Sauerstoffs zwischen beiden Stoffen. Würden beide von dem primär entstandenen Wasserstoffsuperoxyd gleich schnell oxydiert, so wäre es nicht recht einzusehen, warum nicht auch ein Teil des primär oxydierten Stoffes das Wasserstoffsuperoxyd in Beschlag nimmt, sondern es völlig dem anderen Stoff überläſst. Es muſs also bei solchen gekuppelten Oxydationen, wie z. B. der des Natriumsulfits und des Natriumarsenits einer von beiden Stoffen gegen Wasserstoffsuperoxyd empfindlich, ein anderer unempfindlich sein. In dem angeführten Falle ist das Sulfit empfindlich, das Arsenit unempfindlich. Danach müſste also der molekulare Sauerstoff zunächst mit dem Arsenit reagieren, damit Wasserstoffsuperoxyd neben Arsenat geben, und das Wasserstoffsuperoxyd müſste dann das Sulfit oxydieren. Der Widerspruch, in welchem diese Auffassung zu der Thatsache steht, daſs mit molekularem Sauerstoff nur Sulfit, nicht aber Arsenit leicht reagiert, wird von den Vff. durch die Annahme beseitigt, daſs bei Abwesenheit von Sulfit das Arsenit deshalb sich nicht durch Luftsauerstoff weitgehend oxydiert, weil das bei der ersten Oxydation entstandene Wasserstoffsuperoxyd keine Verwendung zur Oxydation von Sulfit findet und durch seine Ggw. die weitere Oxydation von Arsenit, bei der neues Wasserstoffsuperoxyd entstehen müſste, verhindert. (Es sei übrigens hervorgehoben, daſs die angeführten Schlüsse sich nicht sämtlich explicite in der Abhandlung finden, aber den Kern der Ausführungen zu bilden scheinen. Ref.)

Bei anderen gekuppelten Oxydationen in Gegenwart von Wasser sind gegen Wasserstoffsuperoxyd:

empfindlich:	nicht empfindlich:
Natriumsulfit	Nickelhydroxydul
Indigo (mit Benzoësäure als Katalysator)	Benzaldehyd
Triäthylphosphin	Indigo
Ferrocyankalium	Benzaldehyd.

Die gegen Wasserstoffsuperoxyd nicht empfindlichen Stoffe müssen also in jedem Falle die primären Verbraucher des molekularen Sauerstoffs sein. (Z. physik. Ch. **35**. 81—93. 5/10. Karlsruhe.) BODLÄNDER.

S. Tanatar und **B. Klimenko**, *Salzbildung in alkoholischer Lösung.* Im Anschluſs an die frühere Mitteilung (Z. physik. Ch. **27**. 172; C. **98**. II. 851) berichten die Vff. über weitere Bestimmungen der molekularen Neutralisationswärmen in alkoholischer Lösung:

Säure	Neutralisationswärme mit KOH	Neutralisationswärme mit NH_3
Propionsäure	8,174 cal.	11,763 cal.
Caprylsäure	8,937 „	11,580 „
Hippursäure	8,134 „	11,641 „
Essigsäure	7,412 „	12,526 „
Chloressigsäure	7,971 „	14,427 „

(Z. physik. Ch. **35**. 94—95. 5/10. Odessa.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Berthelot, *Einwirkung des elektrischen Effluviums auf Schwefelperfluorid.* Das Schwefelperfluorid (MOISSAN) erwies sich bei dieser Einw. als ebenso beständig, wie

Digitized by Google

das Bor- und Siliciumfluorid. Das Schwefelperfluorid wird weder durch Brom, noch durch saure Kupferchlorürlsg., noch durch Thiophen in nennbarer Menge absorbiert. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 205. 7/10.) HESSE.

Berthelot, *Langsame Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf das Glas.* Vf. beobachtete, daſs bei zweijährigem Aufbewahren einer mit HBr gefüllten Glasröhre sich ein Tropfen einer sirupösen Fl. gebildet hatte, während die Einw. des Sonnenlichtes (50 Tage) keine Veränderung bewirkt hatte. Die Tension des HBr hatte sich um 2,6% vermindert. Die Fl. bestand aus einer wss. Lsg. von HBr. Das W. war durch langsame Einw. des HBr auf die Alkalisilikate (Sulfate?) des Glases entstanden. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 206. 7/10.) HESSE.

L. Vanino und **O. Hauser**, *Über die Reduktion von Nitraten durch Einwirkung von Milchsäure.* Schwermetallnitrate werden allgemein, aber bei verschiedenen Temperaturen, durch Milchsäure zu Metall reduziert, so Bi-, Hg-, Cd-, Ag- Pb-Nitrat. Co- und Ni-Nitrat sind bei Wasserbadtemperatur beständig, liefern bei höherer Temperatur ein schwarzes, stark magnetisches Pulver. Chloride und Sulfate zeigen gar keine oder nur sehr schwache Reduktion. Al, Erdalkalien und Alkalien werden nicht reduziert. (Z. anal. Ch. **39**. 506—7. September [Juni]. München.) WOY.

Berthelot, *Untersuchungen über die Bildung von Salpetersäure während der Verbrennungen.* Die Arbeit ist eine durch theoretische Spekulationen vervollständigte Zusammenfassung einiger Arbb. des Vf.'s, über welche bereits früher (vgl. S. 11 und 161) berichtet worden ist. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 145—201. 7/10.) HESSE.

E. Noelting u. **W. Feuerstein**, *Über die Darstellung von arsenfreiem Phosphor.* Während P_2O_5, PCl_5 und Ca-Orthophosphat arsenfrei im Handel vorkommen, ist der käufliche Phosphor stets mit Arsen verunreinigt. Man kann ihn jedoch leicht durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf in einer Kohlendioxydatmosphäre absolut arsenfrei erhalten. Innerhalb 8 Stunden gehen etwa 50 g Phosphor über; die farblosen, stark lichtbrechenden Tropfen werden unter W. von 30° aufgefangen, in welchem sie bald erstarren. Weder dieses Präparat, noch der aus ihm durch Erhitzen unter Luftabschluſs gewonnene rote Phosphor gaben, mit Salpetersäure oder nach FITTICA (Chem.-Ztg. **24**. 483. 561; C. **1900**. I. 1197; II. 363) mit Ammoniumnitrat behandelt, auch nur eine Spur Arsen. Die Widerlegung der FITTICA'schen Umwandlung des Phosphors in Arsen (und Antimon) durch CL. WINKLER (S. 85) wird hierdurch ganz sicher gestellt; doch erklären sich die Vff. bereit, Proben ihres Phosphors Hrn. FITTICA zur Umwandlung in As (und Sb) zu überlassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2684—85. 1/10. [14/8.] Chemieschule. Mülhausen i. E.) STELZNER.

Berthelot, *Beobachtungen über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkalien.* Ein Gemisch gleicher Volumina CO und O, welches 9,4 ccm O enthielt, wurde längere Zeit (vom 7. Febr. 1899 bis 16. Mai 1900) in Ggw. einer konz. KOH-Lsg. aufbewahrt. Nach dieser Zeit war das gesamte CO in Lsg. gegangen unter B. von Kaliumformiat, der O dagegen vollkommen unverändert geblieben. Die langsame Verb. des CO mit KOH bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt also nicht, daſs O unter B. von Carbonat in Rk. tritt. Auch bei 100° wird dasselbe Resultat erreicht. Beim Stehen eines Gemisches von CO und O in Ggw. von konz. NH_3 findet gleichfalls keine B. von Ammoniumcarbonat statt. Bei früheren Unters. (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 350) hat Vf. dargelegt, daſs O und CO sich unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes oder Tageslichtes nicht verbinden. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 205—6. 7/10.) HESSE.

Berthelot, *Einwirkung von Alkalisulfiden auf Ferrocyankalium.* Läſst man im Kalorimeter bei 13° eine verd. Ferrocyankaliumlösung [$(CN)_6FeK_4$ — 8 l] auf eine

Digitized by Google

verd. Natriumsulfidlsg. einwirken, so findet keine thermische Veränderung statt. Es findet aber dennoch eine Rk. statt. Denn die Lsg. wird allmählich grün, und nach einigen Tagen scheidet sich ein geringer Nd. von Schwefeleisen aus. Anscheinend wird also das Ferrocyankalium durch das Lösungsmittel in einfache Cyanide gespalten, und das entstehende Cyaneisen wird durch das Na_2S in Schwefeleisen und Cyannatrium umgewandelt. Durch die entstehende Menge des Alkalicyanids wird aber allmählich ein Gleichgewichtszustand erreicht und die weitere Zers. des Doppelcyanids unterbrochen. (Ann. Chim. Phys. [7]. **21**. 204. 7/10.) HESSE.

Fonzes-Diacon, *Über die Nickelselenide.* Unter Anwendung der von MARGOTTET (Thèse de Doctoras, Paris 1879) beschriebenen Methode, d. h. durch Einw. von Selendämpfen, welche mit N verd. sind, auf Nickelstreifen, welche auf Dunkelrotglut erhitzt sind, erhielt Vf. das *Nickelprotoselenid*, NiSe, kubische Krystalle von grauer Farbe mit bläulichem Reflex. — *Nickelsesquiselenid*, Ni_2Se_3 oder Ni_2Se_4, entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Nickelchlorid auf Dunkelrotglut in einer Atmosphäre von Selenwasserstoff. — *Nickeldiselenid*, $NiSe_2$, entsteht bei Einw. von Selenwasserstoff auf Chlornickel bei 300°, graue, zerbrechliche M. — *Nickelsubselenid*, Ni_2Se, entsteht, wenn die vorstehend beschriebenen Prodd. im Wasserstoffstrom auf Weifsrotglut erhitzt werden, goldgelbe M. mit metallischem Bruch, verliert bei weiterem Erhitzen im Wasserstoffstrom im Koksfeuer langsam Selen. — *Nickeloxyselenid*, entsteht bei der Reduktion von Nickelseleniat im Wasserstoffstrom unter Erglühen. Es ist wahrscheinlich ein Gemenge von Nickeloxyd und Nickelselenid. Im elektrischen Ofen wird Nickelseleniat vollständig zu metallischen Ni reduziert. — Die Nickelselenide werden von konz. sd. HCl nur sehr langsam angegriffen, gasförmige HCl verwandelt sie bei hoher Temperatur langsam in Chlornickel. Salpetersäure oxydiert die Nickelselenide zu Nickelseleniten. Chlor ersetzt das Se sehr leicht. Im Sauerstoffstrom erhitzt, bilden sie Nickeloxyd und Selenigsäureanhydrid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 556—58. [1/10.*].) HESSE.

H. Ley, *Zur Konstitution der Uranylsalze.* KOHLSCHÜTTER spricht in seiner Arbeit: Über die Verbb. der Uransäure mit schwefliger S., die Ansicht aus, dafs in den Uranylsalzen, UrO_2X_2, Kondensationsprodd. der Uransäure mit anderen SS. vorliegen müfsten, dafs also z. B. Uranylchlorid, UrO_2Cl_2, als Säurechlorid anzusprechen sei; dem entsprechend könne der Komplex UrO_2 nicht als selbständiges Ion fungieren (LIEBIG's Ann. **311**. 1; C. **1900**. II. 22). Vf. wiederholt nun seine früheren, gleichzeitig auch von DITTRICH ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen an Uranylnitrat u. findet seine früheren Angaben betreffs eines fast n. Verlaufs der μ-Werte bestätigt. Da auch die durch Inversion von Rohrzucker mefsbare Menge der hydrolytisch abgespaltenen Wasserstoffionen sehr gering ist, so scheint erwiesen, dafs die Salze des Uranyls mit starken SS. nur schwach hydrolytisch gespalten sind, und dafs der nicht gespaltene Anteil n. dissociiert ist, dafs also das Radikal UrO_2 als *Ion* aufzutreten vermag. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2658—61. 15/8. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) RUFF.

Berthelot, *Über das ägyptische Gold.* (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 202—4. 7/10. — C. **1900**. II. 717.) HESSE.

Organische Chemie.

Adolf Baeyer u. **Viktor Villiger**, *Über die Nomenklatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde.* Um die Namengebung der Superoxyde einheitlich zu regeln, nennen Vff. das Wasserstoffsuperoxyd *Hydroperoxyd*, behalten die Namen *Perschwefelsäure* und *Persulfat* (eigentlich Peroxydschwefelsäure) bei und bezeichnen

Digitized by Google

das Benzoylwasserstoffsuperoxyd als *Benzopersäure*. Die bisher dargestellten Superoxyde sind mit entsprechenden neuen Namen, nebst der erst später zu beschreibenden *Phtalmonopersäure*, $HO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O_2H$, u. *Peroxydphtalsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, in einer Tabelle zusammengestellt.

Die Aldehyde verhalten sich dem Hydroperoxyd und dem CARO'schen Reagens gegenüber ähnlich wie die Ketone. Vff. untersuchten die Superoxyde des *Chlorals* des *Acetaldehyds*, *Benzaldehyds* u. *Formaldehyds*, sowie das *Hexaoxymethylendiamin* von LEGLER. — *Dichloralperoxydhydrat*, $C_4H_4Cl_6O_4 = CCl_3 \cdot CH<\begin{smallmatrix}O—O\\OHOH\end{smallmatrix}>CHCCl_3$. Aus Chloral u. Hydroperoxyd in absolutätherischer Lsg. erhält man zuerst eine sirupöse M. — wahrscheinlich das *Chloralhydroperoxyd*, $CCl_3 \cdot CH(OH)(O \cdot OH)$ —, die beim Stehen im Vakuum krystallinisch erstarrt, indem sie in obige Verb. übergeht. Einfachere Darst.: Aus Chloral und CARO'scher S., durch Aufnehmen der nach 3 Stdn. abgeschiedene Krystalle in Ä., Verdampfen des Ä. u. Umkrystallisieren der trocknen Krystalle aus warmem Bzl.; doch macht die Reindarstellung Schwierigkeiten. Blätter oder Tafeln; F. 122° unscharf unter Zers. Bildet eine Krystallätherverb. mit einem Molekül Äther, $C_4H_4Cl_6O_4 + C_4H_{10}O$; ll. in A., Ä., Essigester und Eg., weniger in Bzl. u. Chlf. — Das Chloralhydroperoxyd (s. o.) scheint kein inneres Chloralperoxyd, CCl_3CHO_3, zu bilden, und Vff. bemerken bei dieser Gelegenheit, dafs sie auch das, was sie über die einfachen Superoxyde der Ketone gesagt haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 125; C. **1900**. I. 422) als irrtümlich zurücknehmen müssen, indem die dort genannten, aus Diäthyl- und Dipropylketon, sowie aus Diacetonperoxyd erhaltenen Verbb. offenbar nur Persäuren sind. Das Dichloralperoxydhydrat entwickelt mit Jodkaliumlsg. stürmisch O unter Abscheidung von wenig J.

Superoxyde des Acetaldehyds. Aus 10%ig. Hydroperoxyd, Schwefelsäurehydrat und Acetaldehyd bei 0° entsteht das ölige *Diacetaldehydperoxydhydrat*, welches beim Erwärmen in das krystallinische, explosive *Diacetaldehyddiperoxyd*, F. unter 100°, übergeht.

Superoxyde des Benzaldehyds. *Dibenzaldiperoxyd*, $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH<\begin{smallmatrix}O \cdot O\\O \cdot O\end{smallmatrix}>CH \cdot C_6H_5$. Aus Hydroperoxyd (2,6%), Alkohol, Schwefelsäure u. Benzaldehyd als Krystallpulver; ll. in w. Chlf., Essigester, Eg., wl. in A. u. Lg., l. in Ä., unl. in W. Prismen oder Nadeln. F. 202° unter Gasentw. Das von NEF beschriebene *Diphenylformalhyperoxydhydrat* aus Hydroperoxyd und Benzaldehyd entspricht dem Dichloralperoxydhydrat, und Vff. nennen es daher *Dibenzalperoxydhydrat*, $C_6H_5 \cdot CH<\begin{smallmatrix}O—O\\OHOH\end{smallmatrix}>CH \cdot C_6H_5$.

Superoxyde des Formaldehyds. Das von LEGLER erhaltene *Formalhyperoxydhydrat* (Diformalperoxydhydrat) ist nach Vff. als solches richtig erkannt. Für das daraus erhaltene *Hexamethylentriperoxyddiamin (Hexaoxymethylendiamin* von LEGLER), $C_6H_{12}O_6N_2 = N(CH_2 \cdot O \cdot OCH_2)_3N$, geben Vff. ein neues Verf. zur Darst.: Ammoniumsulfat, gel. in 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd, wird bei 55° mit 40%ig. Formaldehydlsg. versetzt; die Verb. scheidet sich dann als weifses Pulver ab. Wl. in allen Lösungsmitteln, läfst sich aus Eg., Bzl., Chlf. umkrystallisieren; rhombische Täfelchen, sehr explosiv. Zers. durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in NH_3, Formaldehyd u. H_2O_2.

Zu den Molekulargewichtsbestimmungen diente *Nitrobenzol*, dessen Konstante zu 52,6 ermittelt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2479—87. 3/8. [1/10.] Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.) RUFF.

Adolf Baeyer u. **Viktor Villiger**, *Über die Einwirkung des Permanganats auf Wasserstoffsuperoxyd und auf die Caro'sche Säure*. BERTHELOT beobachtete, dafs ein auf —12° abgekühltes Reaktionsgemisch von *Permanganat*, *Wasserstoffsuperoxydlösung* und verd. H_2SO_4 beim Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft

Digitized by Google

Gas entwickelte, u. schloſs daraus auf eine vorübergehende B. von Wasserstofftrioxyd, H_2O_3, das sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von O wieder zersetze. Vff. zeigen durch genaue Bestimmung der entwickelten O-Mengen bei —16° u. bei +15°, daſs bei beiden Temperaturen die Gasentw. in ähnlicher Weise verläuft, daſs also der BERTHELOT'sche Vers. auf einer Übersättigungserscheinung beruht. Ebenso wie BERTHELOT's Wasserstofftrioxyd, dürfte auch das BACH'sche *Wasserstofftetraoxyd* auf eine unrichtige Erklärung der beobachteten Thatsachen zurückzuführen sein. Vff. zeigen, daſs die Mehrentwickelung von O durch eine gewisse Menge Permanganat mit CARO'scher Säure nicht auf eine glatte chemische Rk., sondern auf einen katalytischen Zerfall der CARO'schen Säure unter dem Einfluſs des Manganosulfats zurückzuführen ist; denn Permanganat ist in saurer Lsg. so gut wie ohne Wirkung auf reine CARO'sche Säure. BACH verwendete für seine Verss. ein Gemenge von Wasserstoffsuperoxyd und CARO'scher Säure und konnte deshalb das Ausbleiben der Rk. zwischen Permanganat und CARO'scher Säure nicht beobachten.

Vff. kritisieren im weiteren die Ansichten von SCHÖNBEIN, BERTHELOT u. von WELTZIEN und M. TRAUBE betreffs der Sauerstoffentw. beim Zusammentreffen von Übermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd und entscheiden sich für diejenige der letztgenannten Forscher, der zufolge der H des H_2O_2 durch die Übermangansäure zu W. verbrannt wird, während der O entweicht. Die Beständigkeit der CARO'schen Säuren gegen Permanganat widerspricht nicht dieser Theorie, und der Zerfall der Benzopersäure in O und Benzoperoxyd findet in ihr befriedigende Erklärung.

Das Gemisch von Permanganat und CARO'scher Säure ist wohl das stärkste Oxydationsmittel, welches es giebt, und läſst sich als Reagens verwenden, indem es gestattet, z. B. die leichter oxydierbaren, ringförmigen, gesättigten Kohlenw. neben den entsprechenden Gliedern der Paraffinreihe zu erkennen, also z. B. *Benzin*, *Hexamethylen* und *Benzol* nach ihrer relativen Beständigkeit zu unterscheiden. Besonders beständig ist auch die *Bernsteinsäure*. — Darst. des Reagens: 2 g Kaliumpersulfat werden mit 8 g konz. H_2SO_4 verrieben, nach 10 Minaten auf Eis gegossen und auf 40—50 ccm verdünnt. Zur Anstellung eines Versuches versetzt man diese Lsg. mit einigen Tropfen Permanganatlsg., fügt die zu untersuchende Verb. zu und schüttelt um. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2488—97. 3/8. [1/10.] Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.) RUFF.

K. A. Hofmann u. Julius Sand, *Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Merkurisalzen*. Aus Äthylen und Merkurisalzen erhielten die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1340; C. **1900**. I. 1264) je nach den Versuchsbedingungen Äthen-, Äthanol- und Äthyläthermerkurisalze, aus Allylalkohol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1358; C. **1900**. I. 1266) Allen- und Allylalkohol-(Allyloxyd-)merkurisalze. Daſs BILLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1641; C. **1900**. II. 170) bei den gleichen Rkk. nur Äthanol- und Allyloxydverbb. beobachtete, führen die Vff. auf Abweichungen von ihren Reaktionsbedingungen zurück. — Die *Einw. von Äthylen auf Merkurisalze* liefert bei 15° ein Gemisch von Äthanol- und Äthyläthersalzen; das durch A. trennbar ist. — Aus Sublimatlsg. fällt Äthylen einen weiſsen, kalomelähnlichen Nd., aus dessen alkal. Lsg. CO_2 das *Äthyläthermerkurichlorid*, $O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl)_2$, abscheidet, das in W., A., Ä. fast unl. ist; nebenher bildet sich das zll. *$HgCl_2$-Doppelsalz des Äthanolchlorids*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl + HgCl_2$. — Aus 10%iger Merkurinitratlsg. scheidet Äthylen bei 15° ein Gemisch von *Äthyläther-* und *Äthanolmerkurinitrat* ab; bei zeitweisem Abstumpfen der frei werdenden S. entsteht fast nur das letztere. — *Äthanolmerkuribromid*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br$. Glänzende Blättchen; F. 158°; 1 Tl. l. sich in 20,48 Tln. A. von 20°, bezw. in 3,33 Tln. sd. A.; zll. in h. Ä.; 20%ige Salzsäure l. bei 15° sofort unter Abspaltung von Äthylen; klar l. in k. verd. Natronlauge. — *Äthyläthermerkuribromid*, $O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br)_2$, wird durch Lösen des Nd.,

Digitized by Google

welchen Äthylen aus möglichst schwach sauren Merkurisulfatlsg. abscheidet, in KOH, Zusatz von KBr und Sättigen mit CO_2 gewonnen; in W., A., Ä. kl. Pulver; sintert oberhalb 200° zusammen; l. in 6595 Tln. A. von 24°; verd. Salzsäure und Essigsäure greifen viel langsamer an, als bei dem Äthanolsalz; in Natronlauge klar l. — Der Merkurisulfatäthylennd., dem die Vff. die Formel $C_6Hg_4(SO_4)_2O_4H_{10}$ zusprachen, kann nicht, wie BILLMANN auf Grund seiner (als ungenau erwiesenen) Analysenresultate annimmt, mit Äthanolmerkurisulfat identisch sein. — Allgemein unterscheiden sich Äthanol- und Äthylätherquecksilbersalze wie folgt von einander: KJ fällt die alkal. Lsgg. der Äthanolsalze nicht, giebt aber mit denen der Äthersalze sofort einen weifsen Nd., der sich beim Kochen l. und beim Erkalten als Jodid vom F. 161° wiedererscheint. — Schwefelkalium erzeugt in alkal. Lsgg. der Äthanolsalze einen weifsen, in k. KOH l. Nd.; die gleichfalls weifse Fällung bei den Äthersalzen ist in sd. Kalilauge unl. — Nur aus den (alkal.) Lsgg. der Äthersalze fällt CO_2 ein unl. Carbonat.

Aus *Allylalkohol* und Merkurisalzen haben die Vff. l. c. die *Allenquecksilbersalze*, $C_3H_3 \cdot Hg \cdot X$, erhalten, welche sich durch Lösen in Kali u. Fällen mit SS. in Allyloxydmerkurisalze, $C_3H_5O \cdot Hg \cdot X$, umwandeln liefsen; BILLMANN, der nur mit konz. Lsgg. und ohne zu kühlen arbeitete, beobachtete demgemäfs nur die letztgenannten Verbb. Wie die Vff. jetzt gefunden haben, entstehen, wenn man Allylalkohol auf verdünntere Hg-Lsgg. bei Zimmertemperatur einwirken läfst, nebenher auch Propylenglykolmerkurisalze (siehe unten). — Zur Darst. von *Allyloxydnitrat*, $C_3H_5O \cdot Hg \cdot NO_3$, fügt man bei Zimmertemperatur 8 g Allylalkohol zu einer Lsg. von 100 g Hg-Nitrat in 70 g reiner Salpetersäure + 100 g W. u. wäscht die alsbald ausfallenden weifsen Krystalle mit 5%ig. Salpetersäure. — Für die Gewinnung von *Allenmerkurinitrat*, $C_3H_3 \cdot Hg \cdot NO_3$, erhält man die Temperatur der Fl. am besten 3—4 Tage auf 0°; die hierbei ausfallenden, im Gegensatz zu BILLMANN's „Allyloxydmerkurinitrat" swl., aus zentrischen Drusen bestehenden Krystalle lassen sich ebenfalls mittels 5%iger Salpetersäure reinigen. — Allen- u. Allyloxydmerkurisalze unterscheiden sich wie folgt: Die ersteren sind in 10%ig. Natronlauge klar l. und hinterlassen bei 1 Min. währendem Kochen mit 20%ig. Salzsäure sehr viel eines weifsen, unl. Nd.; kocht man mit 6%ig. Salzsäure 1 Min. u. kühlt dann ab, so erzeugt H_2S eine hellgraugelbe Fällung; $KMnO_4$ wird erst nach mehreren Stunden, sehr verd. Jodjodkaliumlsg. überhaupt nicht entfärbt. Die Allyloxydmerkurisalze sind in 10%ig. Natronlauge ebenfalls klar l., geben aber auch, mit 20%ig. Salzsäure 1 Min. gekocht, eine klare Lsg.; H_2S fällt aus der Lsg. in 6%ig. Salzsäure viel HgS; $KMnO_4$ wird schon in 10 Min., Jodjodkalium fast sofort entfärbt. — Die grofse Beständigkeit der „Allenmerkurisalze" gegen Oxydationsmittel läfst die Vff. vermuten, dafs die bisherigen Formeln zu verdoppeln und die Verbb. als *Mesitylenderivate* anzusprechen sind. — Zur Darst. der viel weniger beständigen u. weit leichter l. *Propylenglykolmerkurisalze*, $C_3H_7O_2 \cdot Hg \cdot X$, vermischt man eine Lsg. von 100 g gelbem HgO in 20%ig. Salpetersäure unter zeitweiser Wasserkühlung abwechselnd mit kleinen Mengen Kalilauge u. Allylalkohol, bis sich plötzlich ein dunkler Nd. abscheidet, die gewonnene alkal. Lsg. giebt mit KJ, KCN, H_2S u. HCl keinen Nd. Sättigt man die mit KJ versetzte alkal. Fl. nach 24 Stdn. mit CO_2, so fällt das *Jodid*, $C_3H_7O_2 \cdot Hg \cdot J$, als gelbe, bald zu einer krystallinischen, mit Hg-Tröpfchen durchsetzten M. erstarrendes Öl aus; glänzende Lamellen oder Plättchen aus Aceton-, bezw. A. + Bzl.; F. ca. 80°. — *Bromid*, $C_3H_7O_2 \cdot Hg \cdot Br$. Krystalle aus Aceton + Bzl., die, rasch erhitzt, bei 84—86° schm. und sich bei 110° unter Gasentw. zers.; von verd. SS. werden die Salze leicht zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2692—2700. 1/10. [10/8.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.)

STELZNER.

J. Bevad, *Über die Reaktion von Salpetrigsäureestern u. Nitroparaffinen mit Zinkalkylen* (s. S. 724). II. *Nitroparaffine u. Zinkalkyle.* Die Rk. wird im geräumigen Kolben

Digitized by Google

unter sorgfältiger Kühlung vorgenommen. Als Lösungsmittel dienen Bzl. oder Ä. Nach einigen Monaten zers. man die Reaktionsm. mit Eisw., destilliert im Wasserdampfstrome, giebt zum Destillat HCl und destilliert wieder. Die beiden sich im Destillat bildenden Schichten, sowie der Kolbenrückstand werden besonders untersucht. In den meisten Fällen nahm der Vf. auf 1 Mol. Zinkalkyl 2 Mol. Nitroparaffine, seltener 3 Mol. Das Hauptreaktionsprod. bilden β-disubstituierte Hydroxylamine, deren beide Substituenten verschieden sind. Der eine wird vom primären Radikal des Zinkalkyls geliefert, der andere kann primär, sekundär oder tertiär sein und enthält eine Anzahl von Kohlenstoffatomen, die der Summe derselben im Nitroparaffin u. Radikal des Zinkalkyls gleich ist. Weiter erhält man zwei Nitroparaffine, das für die Rk. verwandte u. ein komplisierteres, welches aus dem ursprünglichen Nitroparaffin durch Ersatz eines Wasserstoffatoms mittels des Zinkalkylradikals entsteht. Drittens entstehen dem Zinkalkylradikal entsprechende AA. als Nebenprodd. und ferner ein gesättigter KW-stoff.

Die erste Phase der Rk. wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$R'NO_2 + Zn(Alk)_2 = R'N\begin{matrix}O\\ OZnAlk\\ OAlk\end{matrix} = R''{=}N{<}\begin{matrix}O\\ OZnAlk\end{matrix}\ (I.) + AlkH.$$

Durch Anlagerung von weiterem Zinkalkyl an die entstehende metallorganische Verb. erhält man ein gut krystallisierendes Produkt (II.), das sich allmählich um-

$$II.\ R''{=}N{<}\begin{matrix}O\\ OZnAlk\cdot Zn(Alk)_2\end{matrix} \qquad III.\ \begin{matrix}Alk{-}R''\\ ZnAlk\end{matrix}{>}N{<}\begin{matrix}O\\ OZnAlk\end{matrix}$$

lagert (III.), u. ein weiteres Molekül Zinkalkyl addiert (IV.). Nach der Zers. dieses Prod. mit W. muſs man Verb. V. erhalten, die durch Wasserabspaltung in ein β-disubstituiertes Hydroxylamin übergeht (VI.).

$$IV.\ \begin{matrix}Alk{-}R''\\ ZnAlk\end{matrix}{>}N{<}\begin{matrix}Alk\\ (OZnAlk)_2\end{matrix} \qquad V.\ \begin{matrix}Alk{-}R''\\ H\end{matrix}{>}N{<}\begin{matrix}Alk\\ (OH)_2\end{matrix} \qquad VI.\ Alk{-}R''{-}N{<}\begin{matrix}Alk\\ OH\end{matrix}$$

Bei Einw. von W. auf Verb. II. erhält man das ursprüngliche Nitroparaffin:

$$R''{=}N{<}\begin{matrix}O\\ OZnAlk\cdot Zn(Alk)_2\end{matrix} + 4H_2O = R'NO_2 + 2Zn(OH)_2 + 3AlkH.$$

Die Verb. III. giebt mit W. ein komplisierteres Paraffin:

$$Alk{-}R''{-}N{<}\left(\begin{matrix}O\\ OZnAlk\end{matrix}\right)_2 + 4H_2O = Alk{-}R''{-}NO_2 + 2Zn(OH)_2 + 2Alk.H + H_2.$$

Nitroäthan und Zinkäthyl. Zu einer Lsg. von 350 g Zinkäthyl in 210 g Ä. werden bei sorgfältiger Kühlung 105 g Nitroäthan gegeben. Unter Gasentw. (Äthan) bildeten sich nach 4 Tagen groſse, prismatische Krystalle der *Verbindung* $C_2H_5NO_2 \cdot 2Zn(C_2H_5)_2 - C_2H_6$. Bei Zers. derselben mit W. entsteht ein brennbares Gas, Nitroäthan vom Kp. 110—115° und etwas sekundäres Nitrobutan, das durch die Pseudonitrolrk. erkennbar ist (vergl. die Reaktionsgleichungen). — Nach längerem Stehen verschwinden die beschriebenen Krystalle bald. Die Rk. ist erst nach einigen Monaten zu Ende. Nach Zerlegung der Reaktionsm. mit W. erhält man auſser $Zn(OH)_2$ und *Äthan* ebenfalls *Nitroäthan*, das durch die Äthylnitrolsäure vom F. 81° nachgewiesen wird, und *sekundäres Nitrobutan;* ferner *Äthylalkohol*, einen *Neutralkörper* vom Kp_{755}. 180—181°, D^0_0. 1,1741, der in W. unl. und durch Zn und HCl nicht reduzierbar ist. Als Hauptprod. entsteht mit 43% der Theorie *β-Äthylsekundärbutylhydroxylamin*, $C_2H_5{-}N(OH){-}CH(CH_3)C_2H_5$; farblose Fl. vom Kp_{756}. 155—158°; Kp_9. 57—58°; D^0_0. 0,892; D^{20}_0. 0,8757; in W. wl., in CS_2 u. den organ. Lösungsmitteln ll. Die Base hat einen charakteristischen Geruch und ätzenden Geschmack; sie ist durch den Luftsauerstoff, durch Kupferoxyd-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd-

Digitized by Google

und Silbersalze leicht oxydierbar. Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT-BECKMANN gab in Bzl. 113 und 150 statt 117. — Das HCl-Salz, $C_6H_{15}ON \cdot HCl$, vom F. 56—57° ist sehr hygroskopisch. — $(C_6H_{15}ON)_2C_2H_2O_4$; Wärzchen vom F. 114 bis 114,5°. — $C_6H_{15}ON \cdot C_2H_2O_4$ vom F. 93—95°.

Bei der Reduktion der Base mit Sn + HCl oder Zn + H_2SO_4 entsteht *Äthylsekundärbutylamin*, $C_2H_5—NH—CH(CH_3)C_2H_5$, vom Kp_{741}. 97—98°; D^0_0. 0,7531; D^{20}_0. 0,7358. Das HCl-Salz, $C_6H_{15}N \cdot HCl$, hat einen F. 118—120°. — Das HBr-Salz, $C_6H_{15}N \cdot HBr$, hat F. 115—118°. — Das hygroskopische HJ-Salz, $C_6H_{15}N \cdot HJ$, hat F. 73—75°. Das Chlorgolddoppelsalz; hygroskopische, gelbe Kryställchen vom F. 118 bis 120°. Das Platinchloriddoppelsalz vom F. 118—120°; in W. u. Ä. ll. Blättchen. — Das Amin giebt ein in Alkalien u. W. unl. *Benzolsulfonamid*, $C_6H_{14}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, vom F. 43—44°; l. in A., Ä., Chlf., CS_2, Bzl.; ferner den *Nitrosoamin*, $C_6H_{14}N \cdot NO$, vom Kp. 200—203° (unter Zers.); $Kp_{15—16}$. 87—88°.

Zur Aufklärung der Konstitution wurde das aus Nitroäthan und Zinkäthyl erhaltene Hydroxylamin der Oxydation mittels $CuSO_4$ unterworfen. Es resultieren Ammoniak, *sekundäres Butylamin*, *Äthylsekundärbutylamin*; ferner *Acetaldehyd* und *Methyläthylketon* vom Kp. 78–80°; letzteres giebt mit saurem schwefligsauren Natrium eine Verb. $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + NaHSO_3 + 2H_2O$ in Form von grofsen Prismen. Bei der Oxydationsrk. mit $CuSO_4$ spielt neben dem Sauerstoff des Kupferoxyds auch derjenige des Hydroxylamins selbst eine wichtige Rolle. Natrium löst sich leicht in der Base, die hierbei einer tiefgreifenden Veränderung unterworfen wird. Die Einw. von Nitroäthan auf Zinkäthyl ergiebt dieselben Resultate, wenn statt Ä. Bzl. oder gar kein Lösungsmittel verwandt wird.

Nitropropan und Zinkäthyl. Zu einer Lsg. von 217 g Zinkäthyl in 140 g Ä. werden unter sorgfältiger Kühlung 70 g Nitropropan gefügt. Nach 2 Monaten wird die Reaktionsmasse in W. gegossen. Bei der Rk. entstehen *Äthan*, $Zn(OH)_2$, *Nitropropan* u. *Nitro-3-pentan*, $(C_2H_5)_2CH \cdot NO_2$, vom Kp_{746}. 152—155°; das *Pseudonitrol*, $(C_2H_5)_2 \cdot C{<}^{NO}_{NO_2}$, hat einen F. 65—66°. Ferner entstehen *Äthylalkohol*, ein nicht reduzierbares neutrales Öl u. *β-Äthylsekundäramylhydroxylamin*, $C_2H_5—N(OH)—CH(C_2H_5)C_2H_5$; farbloses, dichtes Öl vom F. —8°; Kp_{750}. 167—170°; Kp_8. 65—67°; D^0_0. 0,8903; D^{20}_0. 0,8744; wl. in W., ll. in allen organischen Solvenzien. Ausbeute an Base 53%. Nimmt man auf 1 Mol. Nitropropan 3 Mol. Zinkäthyl, so erhält man 70% der Theorie. — Das HCl-Salz, $C_7H_{17}ON \cdot HCl$, ist sehr hygroskopisch. — HJ-Salz, $C_7H_{17}ON \cdot HJ$; krystallinisches Pulver. — $C_2H_2O_4$-Salz, $(C_7H_{17}ON)_2 \cdot C_2H_2O_4$; F. 118—119°; ll. in h. A. — Bei der Reduktion der Base mit Zn + HCl entsteht *Äthylsekundäramylamin*, $C_2H_5—NH—CH(C_2H_5)C_2H_5$, vom Kp_{750}. 120—122°. — HCl-Salz, $C_7H_{17}N \cdot HCl$; dünne Blättchen vom F. 139,5—140°. — Platinchloriddoppelsalz, $(C_7H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; F. 100°. Das *Benzolsulfonamid*, $C_7H_{16}N \cdot SO_2C_6H_5$, hat F. 58 bis 58,5°. Das Hydroxylamin giebt bei der Oxydation mit $CuSO_4$ *Acetaldehyd*, *Diäthylketon*, Ammoniak, *sekundäres Amylamin*, $C_2H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$, und *Äthylsekundäramylamin*. An der Oxydation des Hydroxylamins nimmt der Sauerstoff des Kupferoxyds und der Sauerstoff der Base im Verhältnis von 1 : 3 bis 1 : 4 Teil.

Nitroisopropan und Zinkäthyl. Zu einer Lsg. von 229 g Zinkäthyl in 130 g Ä. werden 75 g Nitroisopropan gefügt. Nach 3 Monaten wird die Reaktionsmasse durch Eisw. zers. Aufser *Äthan* und $Zn(OH)_2$ erhält man *Äthylalkohol*, *Nitroisopropan* und *2-Methyl-2-nitrobutan*, $(CH_3)_2C(NO_2)C_2H_5$, vom Kp_{751}. 148—150°, das mit der aus sekundärem Bromnitropropan und Zinkäthyl vom Vf. („Synthese von Mononitroderivaten gesättigter Kohlenwasserstoffe", S. 70) erhaltenen Verb. identisch ist. Als Hauptprod. resultiert *β-Äthyltertiäramylhydroxylamin*, $C_2H_5 \cdot N(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, als farblose Fl. vom Kp_{760}. 156—160°, Kp_{12}. 58,5—60,5°. HCl-Salz, $C_7H_{17}ON \cdot HCl$; grofse Krystalle vom F. 83°. Die Ausbeute beträgt 49% der Theorie. Zur

Digitized by Google

Aufklärung der Konstitution wurde die Base Oxydations- u. Reduktionsrkk. unterworfen. Bei der Behandlung derselben mit Zn u. HCl erhält man *Äthyltertiäramylamin*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, mit Spuren einer Nitrosoverb. verunreinigt. HCl-Salz, $C_7H_{17}N \cdot HCl$; F. 155°. Platinchloriddoppelsalz, $(C_7H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 194 bis 200°. — Das *Benzolsulfonamid*, $C_7H_{16}N \cdot SO_2C_6H_5$, hat einen F. 99°; es ist in Alkalien unl., was auf die sekundäre Natur des Amins weist; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., CS_2. — Bei der Oxydation der Hydroxylaminbase mit $CuSO_4$ erhält man CO_2, *Acetaldehyd*, *Aceton*, *Methyläthylketon* (?), Ammoniak, *Tertiäramylamin*, $(CH_3)_2C_2H_5 \cdot C \cdot NH_2$, *Äthyltertiäramylamin*, das mit der durch Reduktion des β-Äthyltertiäramylhydroxylamins erhaltenen Base identisch ist; weiter eine *Nitrosoverbindung* (wahrscheinlich Nitrosopentan) vom F. 43—43,5°.

Nitropentan und Zinkäthyl. Zu einer Lsg. von 86 g Zinkäthyl in 60 g Ä. werden unter Eiskühlung 39 g Nitropentan, $(CH_3)_2 \cdot CHCH_2CH_2NO_2$, gegeben. Nach 4 Monaten erfolgt diese Zers. mit Eiswasser. Außer $Zn(OH)_2$, *Äthan*, *Äthylalkohol*, *Nitropentan (?)* und *2-Methyl-4-nitrohexan (?)* erhält man *β-Äthylsekundärheptylhydroxylamin*, $C_2H_5 \cdot N(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : (CH_3)_2$, als sirupöse, farblose Fl. vom Kp_{12-13}. 91,5—93,5°; D^0_0. 0,8797; D^{20}_0. 0,8641. Ausbeute 46% der Theorie. Das HCl-Salz, $C_9H_{21}ON \cdot HCl$, vom F. 66—74° ist sehr hygroskopisch, ebenso das BrH-Salz, $C_9H_{21}ON \cdot HCl$. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 erhält man *Äthylsekundärheptylamin*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : (CH_3)_2$, vom Kp. 155—158°. Das HCl-Salz, $C_9H_{21}N \cdot HCl$, aus A. umkrystallisiert, hat F. 92—97°; das *Benzolsulfonamid*, $C_9H_{20}N \cdot SO_2C_6H_5$, ist in Alkalien unl. — Die Oxydation der Hydroxylaminbase mit $CuSO_4$ ergiebt *Acetaldehyd*, *Äthylisobutylketon*, Spuren von *Isovaleriansäure*, Ammoniak, *Sekundärheptylamin*, $(CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_2H_5$ und wahrscheinlich *Äthylsekundärheptylamin*, das auch bei der Reduktion des β-Äthylsekundärheptylhydroxylamins entsteht.

Nitromethan und Zinkäthyl. Während bei den bisher beschriebenen Rkk. der Nitroparaffine β-Dialkylhydroxylamine mit primärem u. sekundärem, bezw. tertiärem Radikal entstehen, läßt sich beim Nitromethan ein β-Dialkylhydroxylamin mit zwei primären Radikalen voraussehen. Zu einer Lsg. von 85 g Zinkäthyl in 100 g Ä. gießt man unter Kühlung 25 g Nitromethan. Reaktionsdauer 2 Wochen. Nach der Zers. mit Eiswasser erhält man außer $Zn(OH)_2$ und *Äthan*, *Äthylalkohol*, *Nitromethan*, *Nitropropan*, ein *Neutralprodukt* vom Kp. 179—182°, das dem bei der Einw. von Nitroäthan auf Zinkäthyl erhaltenen Neutralkörper sehr ähnlich ist, und *β-Äthylpropylhydroxylamin*, $C_2H_5 \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; farblose Fl. vom Kp. 143 bis 147°; Kp_{10-11}. 57—58°; D^0_0. 0,8778. Das sehr hygroskopische HCl-Salz, $C_5H_{13}ON \cdot HCl$, hat einen F. 55—58°. Bei der Reduktion dieser Verb. erhält man *Äthylpropylamin*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; das HCl-Salz, $C_5H_{13}N \cdot HCl$, hat F. 225—226°; das in großen hellgelben Krystallen herzustellende Platinchloriddoppelsalz, $(C_5H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, hat F. 184—185°. Das in Alkalien unl., fl. Benzolsulfonamid der Base weist auf die sekundäre Natur derselben. Sie ist isomer mit dem von SCHUFTAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1009; C. **94**. I. 998) aus Dimethylthiazol dargestellten Äthylisopropylamin. Bei der Oxydation des Äthylpropylhydroxylamins mit $CuSO_4$ erhält man *Acet-* und *Propionaldehyd*, Ammoniak, Amine; hieraus ergiebt sich die Konstitution dieser Base.

Nitroäthan und Zinkpropyl. Zu einer Lsg. von 100 g Zinkpropyl in 60 g A. wurden 25 g Nitroäthan hinzugefügt. Bei der Rk. entwickelt sich Propan und etwas Propylen. Allmählich bilden sich Krystalle der *Verbindung* $C_2H_5NO_2 + 2Zn(C_3H_7)_2 — C_3H_8$, die beim weiteren Reaktionsverlauf verschwinden. Nach $2^1/_2$ Mon. wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser zers. Es entstehen $Zn(OH)_2$, *Propan*, *Nitroäthan*, *2-Nitropentan (?)*, *β-Propylsekundäramylhydroxylamin*, $C_3H_7 \cdot N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot C_3H_7$, als farblose, leicht oxydierbare Fl. vom Kp. 183°; Kp_{11}. 90,5—92°; D^0_0. 0,8807;

Digitized by Google

D^{20}_0. 0,8654; wl. in W., ll. in organischen Solvenzien. HCl-Salz, $C_9H_{19}ON \cdot HCl$; hygroskopische Krystalle vom F. 63—65°. Ausbeute an Base 33%. Bei der Reduktion mit Zinkstaub u. HCl erhält man *Propylsekundäramylamin*, $C_3H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_3H_7$, vom Kp_{754}. 145—146°; das HCl-Salz, $C_7H_{19}N \cdot HCl$, hat F. 145,5—146,5°; das Platinchloriddoppelsalz, $(C_7H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; Nadeln vom F. 163—165°. Oxydiert man das *β*-Propylsekundäramylhydroxylamin mit $CuSO_4$ so erhält man *Methylpropylketon*, *Propionaldehyd*, NH_3 u. *Amino-2-pentan* vom Kp. 90—95°, F. des HCl-Salzes 100—110° (cf. TAFEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1856) ferner *Propylsekundäramylamin*.

Nitropropan und Zinkpropyl. Zu einer Lsg. von 290 g Zinkpropyl in 130 g Ä. giebt man 50 g Nitropropan. Nach 1½ Monaten erfolgt die gewöhnliche Bearbeitung. Es wurden erhalten: $Zn(OH)_2$, *Propan*, *Nitropropan*, ein sekundäres Nitroparaffin, wahrscheinlich *3-Nitrohexan* und *β-Propylsekundärhexylhydroxylamin*, $C_3H_7 \cdot N(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_3H_7$. Letzteres ist eine dichte Fl. vom Kp. 185°; Kp_{14}. 95—97°; D^0_0. 0,8815; D^{20}_0. 0,8637. HCl-Salz, $C_9H_{21}ON \cdot HCl$; hygroskopische Krystalle vom F. 52—54°. HBr-Salz, $C_9H_{21}ON \cdot HCl$, vom F. 44—45°; sehr hygroskopisch. Ausbeute an Base 52% der Theorie. — Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 erhält man ein sekundäres Amin mit in Alkalien unl. Benzolsulfonamid, nämlich *Propylsekundärhexylamin*, $C_3H_7 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_3H_7$, vom Kp. 163—165°. Das HCl-Salz, $C_9H_{21}N \cdot HCl$, hat F. 118,5—119,5°. Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, hat F. 142—143°. — Bei der Oxydation der ursprünglichen Base mit $CuSO_4$ resultieren NH_3, *Propionaldehyd*, *Äthylpropylketon*, *3-Aminohexan*, $NH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_3H_7$, vom Kp. ca. 130°; das HCl-Salz, $C_9H_{15}N \cdot HCl$, hat F. 227—229°; das Platinchloriddoppelsalz hat F. 190—200°. — Diese Base ist mit der von UPPENKAMP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 56; C. **75**. 149) aus Hexyljodid erhaltenen identisch. Ferner entsteht *Propylsekundärhexylamin*. Mit Na giebt die Hydroxylaminbase eine harte amorphe M. als Prod. tiefgehender Zersetzung.

Nitroisopropan und Zinkpropyl. Zu einer Lsg. von 303 g Zinkpropyl in 160 g Ä. giebt man 80 g Nitroisopropan (Kp. 117—120°) unter Eiskühlung. Nach 2 Monaten erfolgt die Zers. mit Eiswasser. Es wurden erhalten $Zn(OH)_2$, *Propan*, *Nitroisopropan*, *2-Methyl-2-nitropentan*, $(CH_3)_2 : C(NO_2) \cdot C_3H_7$, vom Kp_3. 51—54°, Kp_{754}. 172—176°, D^0_0. 0,9487. Seine Unlöslichkeit in Alkalien weist auf den tertiären Charakter. Bei der Reduktion erhält man ein Amin, dessen HCl-Salz den F. 190 bis 198°, und dessen Platinchloriddoppelsalz, den F. 205° hat. — Ferner resultiert bei der Einw. von Nitroisopropan auf Zinkpropyl *β-Propyltertiärhexylhydroxylamin*, $C_3H_7 \cdot N(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_3H_7$, als farblose Fl. vom Kp_{7-8}. 74—77°; wl. in W., ll. in organischen Solvenzien. Das HCl-Salz, $C_9H_{21}ON \cdot HCl$, hat F. 77—81°. Ausbeute 38% der Theorie. Zur Feststellung der Konstitution wird die Base mit $CuSO_4$ oxydiert, wobei man erhält: *Propionaldehyd*, *Aceton*, *Methylpropylketon*, eine *Nitrosoverbindung*, (wahrscheinlich 2-Methyl-2-Nitrosopentan), NH_3 und *Amine*.

Die tertiären Nitroverbb. scheinen mit Zinkalkyl anders zu reagieren als die primären u. sekundären. — Es wurde früher gezeigt (BEVAD, l. c. S. 85—96), daſs bei Einw. von Zinkäthyl auf Chlorpikrin vier Nitroparaffine entstehen: 3-Äthyl-3-nitropentan, Nitromethan, 3-Nitropentan und Nitropropan. Bei weiterer Einw. von Zinkalkyl auf dieses Gemisch entsteht ein Basengemenge, aus dem sich das *β-Tertiärheptylhydroxylamin*, $C(C_2H_5)_3NH \cdot OH$, als Abkömmling des 3-Äthyl-3-nitropentans isolieren läſst; fein krystallinische, ziemlich flüchtige Verb. vom F. 68,5—69,5°, Kp. 185° unter Zers. Das charakteristische HCl-Salz bildet Prismen vom F. 146—146,5°. Bei der Reduktion der Base mit Zn u. H_2SO_4 erhält man dasselbe *3-Äthyl-3-aminopentan*, welches auch bei der Reduktion des 3-Äthyl-3-nitropentans entsteht.

Nitrobenzol (1 Mol.) und Zinkäthyl (2 Mol.) geben in äth. Lsg. nach ähnlicher Behandlung, wie oben beschrieben, als basisches Prod. *Anilin*. — Zum Schluſs faſst

Digitized by Google

der Autor die gewonnenen Resultate zusammen und betont, daſs die Eigenschaft der Nitroparaffine, sich in Isonitroparaffine umzuwandeln, den geschilderten Reaktionsprozeſs veranlaſst. Wo eine derartige Umwandlung unmöglich ist, wie bei den tertiären Nitroparaffinen, da verläuft die Rk. mit der B. eines β-monosubstituierten Hydroxylamins. Ferner giebt Vf. eine Erklärung des Verlaufs der Oxydation mit $CuSO_4$ bei den β-dialkylsubstituierten Hydroxylaminen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 455—542. 25/9. Warschau. Univ.-Lab.) LUTZ.

A. Wohl und **W. Emmerich**, *Über den Halbaldehyd der Malonsäure.* Für die Darst. des *β-Chlorpropionacetals*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, verwendet man, an Stelle des früher (WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 618; **31**. 1796; C. **88**. 394; **98**. II. 419) benutzten Na-Bicarbonats, vorteilhafter gefällten kohlensauren Kalk; das mit W. abgeschiedene und mit Pottasche getrocknete Öl (Kp_{20}. 74°) ist farblos u. völlig neutral. Unter letzterer Bedingung läſst es sich gut aufbewahren, während es sich bei saurer Rk. bald zers. — Schüttelt man 100 g β-Chlorpropionacetal mit 40 g Ätznatron und 3 l W. in geeigneten Kupferflaschen 1 Tag bei 115°, versetzt die Fl. mit Pottasche, äthert aus, trocknet mit K-Carbonat und destilliert im Vakuum, so geht *β-Oxypropionacetal*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, als farbloses Öl über; Kp_{20}. 98°; Kp_{20}. 118°. — Bei vorsichtiger Oxydation der wss. Lsg. mit $KMnO_4$ wandelt sich das Acetal in *β-Diäthoxypropionsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, um. — K-Salz. Zerfliefaliche M.; ll. in A.; es soll geprüft werden, ob dieses Salz bei der Elektrolyse, wie zu erwarten, das Acetal des Bernsteinsäuredialdehyds liefert. — *Methylester*, $C_8H_{16}O_4$. Farbloses Öl; Kp. 193°; wl. in W. — Erwärmt man 10 g des K-Salzes, gel. in 100 ccm W., mit 20 ccm sechsfach normaler Schwefelsäure auf 50°, so bildet sich eine scharf riechende Fl., in welcher der Analyse nach *Aldehydopropionsäure*, $CHO \cdot CH_2 \cdot COOH$, d. h. der *Halbaldehyd der Malonsäure*, vorliegt. Erhöht man die Reaktionstemperatur über 50°, so tritt Zerfall der Aldehydsäure in CO_2 und Acetaldehyd ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2760—64. 1/10. [15/8.] I. Berliner Univ.-Laboratorium.) STELZNER.

C. F. Cross, **E. J. Bevan** und **J. F. Briggs**, *Einwirkung von Caro's Reagens auf Furfuraldehyd.* In einer früheren Mitteilung (J. Chem. Soc. London **75**. 747; C. **99**. II. 37. 368) ist gezeigt worden, daſs Wasserstoffsuperoxyd mit Furfural unter B. von Monohydroxyfurfural reagiert. CARO's Reagens reagiert unter ähnlichen Bedingungen anders. Es wird anscheinend zuerst O_2 aufgenommen. Da keine Gasentw. stattfindet, und die Aldehydgruppe verschwindet, muſste Hydroxybrenzschleimsäure, $C_5H_4O_4$, entstehen. Durch Reduktion des Prod. mit Natriumamalgam erhält man einen Aldehydkörper, der wahrscheinlich ein dem früheren isomeres *Monohydroxyfurfural* darstellt. Auch die entsprechenden SS. sind verschieden; so sind die Pb- u. Ba-Salze der früheren S. unl., die der neuen l. Beim Kochen des ursprünglichen Prod. in W. entweicht Ameisensäure. Wahrscheinlich hat die S. die Formel $C_4H_2O(COOH)(OH)\alpha\alpha'$. Sie giebt mit Eisenchlorid einen charakteristischen, rotgelben Nd. Auf Dextrose wirkte das Reagens merkwürdigerweise nicht ein, dagegen oxydiert es Lävulose langsam. (Chem. News **82**. 163. 5/10.) POSNER.

Robert Selby Morrell und **James Murray Crofts**, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen. II. Teil.* Die Vff. haben früher (J. Chem. Soc. London **75**. 787; C. **99**. I. 1160) gezeigt, daſs bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate bei Ggw. kleiner Mengen von Ferrosalzen Osone entstehen. Bei gleicher Behandlung von Rohrzucker zeigt sich nun, daſs derselbe durch neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd zuerst invertiert wird, und daſs dann Glucose u. Lävulose zu Glucoson oxydiert werden. Kaliumpersulfat wirkt auf Glucose ebenso wie Wasserstoffsuperoxyd. Auch Rhamnose wird zu

Digitized by Google

Rhamnoson oxydiert. (J. Chem. Soc. London **77**. 1219—21. Oktober. Gonville and Caius College Laboratory. Cambridge.) POSNER.

Iwan Schukow, *Optisch-aktive Substanzen der Dessauer Melasseschlempe.* Das sehr melasseähnliche letzte Prod. der Dessauer Strontianentzuckerungsanstalt, sogen. Melasseschlempe, zeigte $+4{,}0°$ direkte u. $+8{,}2°$ Inversionspolarisation. Die Rechtsdrehung wird wahrscheinlich nicht von Saccharose, sondern von anderen optisch-aktiven Substanzen verursacht, die Vf. näher zu erforschen suchte. Vf. versuchte eine mit Bleiessigfällung nicht erreichbare Trennung dieser Substanzen durch Zugabe von Strontiumhydrat und Ausfällen mit A. Das eingedickte Filtrat der Fällung zeigte keine direkte, nur geringe Inversionspolarisation und Spuren von FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Substanzen. Aus den durch Fällung mit A., die wiederholt wurde, erhaltenen Substanzen wurde nach Entfernung des Strontians und Reinigung mit Bleiessig ein Sirup gewonnen, von dem 5 g zu 100 ccm gelöst im 200 mm-Rohr $+7{,}5°$ VENTZKE polarisierten. Die Inversionspolarisation betrug $-1{,}2°$, bei fortgesetzter Erwärmung auf 67—70° entstand, wohl infolge Zers. der Lävulose Rechtsdrehung (bis $+2{,}3°$) und Ausscheidung brauner Flocken. Der Nachweis von Raffinose durch Überführung in Schleimsäure gelang nicht, es bildeten sich bei der Oxydation mit Salpetersäure grofse Mengen Oxalsäure. Ausfällen des Strontians aus dem Sirup mit berechneter Menge Schwefelsäure und A. und Behandlung des Filtrats mit Ä. ergab einen krystallinischen Nd. u. einen langsam erstarrenden Sirup. Die gereinigten Krystalle bestanden nach der elementaren Zus. und F. aus *Glutaminsäure.* Unter der Annahme, dafs der Sirup aus Saccharose und Glutaminsäure besteht, berechnet sich aus der für letztere gefundenen direkten Polarisation ($[\alpha]_D^{20} = +10{,}75°$) u. der Inversionspolarisation ($[\alpha]_D^{20} = +26{,}52°$) nach Analogie der Raffinoseformel der Saccharosegehalt zu 27,6%, während gewichtsanalytisch 35,19% gefunden wurde. Demnach sind entweder andere optisch-aktive Stoffe vorhanden, oder die nach der Inversion entstehende Linksdrehung wird nicht oder nicht ausschliefslich durch Saccharose bewirkt. (Z. Ver. Rüberzuck.-Ind. **1900**. 814—17. September. Lab. d. Ver. d. Deutsch. Zucker-Ind.) MACH.

Iwan Schukow, *Verbindungen und Eigenschaften der Trehalose.* Die Vermutung, dafs die im Pflanzenreiche (speziell Pilzen) sehr verbreitete Trehalose auch in Melasse und Melasseschlempe (der Nachweis gelang nicht; siehe vorstehend. Ref.) sich findet, veranlafste auch eine nähere Unters. von aus Manna Trehala durch A. extrahierter und gereinigter Trehalose. Bildet farblose, durchsichtige Krystalle, F. der wasserhaltigen Trehalose beginnend 94°, vollständig 96,5—97,5°. Für das Hydrat berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = 178{,}3°$, für das Anhydrid 197,1° VENTZKE. Inversion nach CLERGET erfolgt nur in Spuren, wird auch nach sehr langem Erwärmen nicht vollständig. Trehalose ist sehr widerstandsfähig gegen Alkalien und Alkalierden und giebt mit Kalk, Strontian u. Baryt nach Zufügung von A. schwer zu reinigende Ndd., wahrscheinlich Saccharate, deren Zus. der Formel $3RO \cdot (C_{12}H_{22}O_{11})_2$ nahe kommt. Oxydation mit Salpetersäure giebt Zuckersäure, Brom wirkt nicht ein. Durch Benzoylierung nach BAUMANN werden mit alkoh. Kali leicht verseifbare Ester erhalten, die aus Benzolpetroleummischung gute Krystalle (F. 81—83°) geben, deren Elementarzus. auf ein Gemisch von Tribenzoyl- mit wenig Tetrabenzoyltrehalose hindeuten. Das nach BAUMANN-PANORMOFF erhaltene Estergemisch war schwerer verseifbar, krystallisierte gut aus A. als weifses, krystallinisches Pulver (F. 168—170°) und bestand wahrscheinlich aus wenig Heptabenzoyl- und überwiegend Oktobenzoyltrehalose. Die Mutterlauge des Estergemisches scheint noch andere Ester zu enthalten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 818—23. Lab. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind.) MACH.

Leo Vignon, *Oxycellulose aus Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramie.* Man nimmt an, dafs die aus diesen verschiedenen Prodd. gewonnenen reinen Textilfasern

Digitized by Google

aus Cellulose bestehen. Vf. hat untersucht, ob die Prodd. sich auch bei der Oxydation wie Cellulose verhalten. Es ergiebt sich, dafs bei der Oxydation von Baumwolle-, Flachs-, Hanf- und Ramiefasern dieselben Oxydationsprodd. entstehen. Die Differenzen in den Eigenschaften der erhaltenen Oxycellulose sind sehr gering. (C. r. d. l'Acad. des sciences. **131**. 558—60. [1/10.*].). HESSE.

Frédéric Reverdin u. **Pierre Crépieux**, *Über Nitrierung des m-Chlortoluols.* Beim Nitrieren von *m-Chlortoluol* mit Salpetersäure (D. 1,52) unter Kühlung entsteht ein Gemenge von m-Chlor-p-toluol, $C_6H_3(CH_3)^1Cl^3(NO_2)^4$, und m-Chlor-o-toluol, $C_6H_3(CH_3)^1Cl^2(NO_2)^6$. Wird die Nitrierung in Ggw. von H_2SO_4 vorgenommen, so entsteht *m-Chlor-o,p-dinitrotoluol*, $C_6H_2(CH_3)^1Cl^2(NO_2)_2^{4,6}$. Diese Verb. bildet gelbliche Nadeln vom F. 91°. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Durch Erhitzen des Chlordinitrotoluols mit α-Naphtylamin und Natriumacetat im Rohr auf 160° wurde *Dinitrotolylnaphtylamin*, $C_{10}H_7NH^1 \cdot C_6H_2(CH_3)^5(NO_2)_2^{4,6}$ (bräunliche Nadeln. F. 182°), dargestellt. Mit p-Aminophenol kondensiert sich Chlordinitrotoluol schon beim Erhitzen der Lsg. am Rückflufskühler; es bildet sich *Dinitrotolylaminophenol*, $HO^4 \cdot C_6H_4 \cdot NH^1 \cdot C_6H_2(CH_3)^5(NO_2)_2^{4,6}$ (rote Krystalle. F. 194—195°). Letztere Verb. liefert beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen schwarzen Farbstoff von etwas bläulicherer Nüance als das unter dem Namen Immedialschwarz im Handel befindliche Produkt. Durch partielle Reduktion von Chlordinitrotoluol mittels SO_2 in alkoholisch-ammoniakalischer Lsg. wird *Chlornitroaminotoluol*, $C_6H_2(CH_3)^1Cl^2(NO_2) \cdot (NH_2)$ (gelbe Blättchen, F. 120°. F. des Acetylderivates 262°), erhalten. Die Reduktion mit Zinn u. Salzsäure führt zu *Chlortoluylendiamin*, $C_6H_2(CH_3)^1Cl^2(NH_2)_2^{4,6}$ (Blättchen vom F. 123°; ll. in W.). Die Monoacetylverb. des letzteren schmilzt bei 170°, die Diacetylverb. bei 250°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2505—8. 1/10. [7/8.].) PRAGER.

W. Meigen und **W. Normann**, *Über die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf aromatische Amine.* Dafs bei der Einw. von Chlorkalk auf gewisse primäre Arylamine *Azoverbindungen* entstehen, hat bereits SCHMITT 1873 und 1878 (J. pr. Chem. [2] **8**. 2; **18**. 195) mitgeteilt; 1892 haben dann CLAUS und JAECK auf diesem Wege das β-Naphtylamin in α-α-β-Naphtazin umgewandelt und sich das Verf. zur Gewinnung von *Azinen* patentieren lassen (DRP. 78 748.) — Als die Vff. die CLAUS'schen Verss. wiederholten und erweiterten, fanden sie, dafs durch Chlorkalk oder, besser, eine Lsg. von unterchlorigsaurem Na nur β-Naphtylamin u. dessen 6-Sulfosäure in Azine umgewandelt werden, dafs dagegen aus Anilin, den Nitranilinen, Bromanilin, o- und p-Toluidin, p-Xylidin, Sulfanilsäure, Dibromsulfanilsäure und o-Nitro-p-toluidin Azokörper entstehen. Vielleicht liegt jedoch auch in einem in sehr geringer Menge aus o-Nitro-p-toluidin gewonnenen Nebenprod. ein Nitrotolazin vor. α-Naphtylamin u. dessen Sulfosäuren gaben keine krystallisierten Prodd.; bei den Nitroanilinen entwickelte sich unter der Einw. des Chlorkalks ein stechend riechendes Gas; bei den Bromderivaten und den nicht substituierten Homologen des Anilins war ein starker Geruch nach Carbylaminen, beim o-Toluidin Blausäuregeruch wahrzunehmen. — Die Vff. erhielten die unten aufgeführten Verbb. teils durch Einwirkenlassen einer Natriumhypochloritlsg. auf die Chlorhydrate der Amine, teils indem sie eine Lsg. der freien Basen in Bzl. mit überschüssiger Chlornatronlsg. 1 Stde. gut durchrührten. Die häufig sehr unreinen Rohprodd. liefsen sich durch Auskochen mit A. oder durch Aufbewahren der auf Thon gestrichenen Schmieren in einer Benzolatmosphäre vom Harz befreien und durch Umkrystallisieren aus Bzl. oder A. völlig reinigen. — *o-Dinitroazobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus o-Nitranilin; strohgelbe verfilzte Nädelchen; F. 194—195°. — *m-Dinitroazobenzol*, $C_{12}H_8O_4N_4$ (vgl. WERNER, STIASNY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3274; C. **1900**. I. 180). Flach säulenförmige, rote Krystalle aus Bzl. oder Ä.; orangefarbene Blättchen oder Nädelchen

Digitized by Google

aus A.; F. 150—151°, wl. in A., Ä., leichter in Bzl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure braunrot mit schwacher, grünlicher Fluoreszenz. — Gab bei der Reduktion mit Sn + HCl *m-Phenylendiamin*, dessen *Platinsalz*, $C_6H_8N_2 \cdot H_2PtCl_6$, sich in goldgelben, säulenförmigen Kryställchen abscheidet. — *p-Dinitroazobenzol*, $C_{12}H_8N_4O_4$. Dunkelrote Nadeln; F. 22°; wl. in A., Ä., etwas besser in h. Bzl.; Sn + HCl reduzierten zu p-Phenylendiamin. — *m-Dinitro-p-azotoluol*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot (NO_2)$. Rote Blättchen aus Bzl.; F. 149°; l. in 30 Tln. sd. Bzl. — Das Na-Salz der *1,2-Naphtaxin-6,6'-disulfosäure*, $HO_3S \cdot C_{10}H_5 < \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} > C_{10}H_5 \cdot SO_3H$, fiel beim Versetzen einer Lsg. von β-naphtylamin-6-sulfosaurem Na mit Na-Hypochlorit als krystallin., hellgrüngelbes Pulver aus; in W. mit hellgelber, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe l.; lieferte beim Erhitzen mit Zinkstaub *α-β-Naphtaxin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2711—17. 1/10. [August.] Freiberg i. Br.) STELZNER.

J. von Braun, *Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.* II. Mitteilung. Nachdem der Vf. in der ersten Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1428; C. **1900**. I. 44) mitgeteilt hat, daſs Bromcyan mit tertiären Aminen unter Abspaltung von Bromalkyl und B. von disubstituierten Cyanamiden reagiert, unterwarf er neuerdings solche tertiäre Amine, welche eine Allyl- oder eine Isopropylgruppe enthalten, jener Rk. Hinsichtlich der Reaktionsintensität zeigte sich, daſs diese Amine in der Mitte zwischen denjenigen mit Methyl u. Äthyl stehen. Die Abspaltung von Bromalkyl erfolgte bei den früher untersuchten Aminen in dem Sinne, daſs das kleinste Radikal am leichtesten vom Stickstoff abgespalten wird. Neuerdings zeigte sich, daſs Allyl noch leichter als Methyl den Stickstoff verläſst; die Radikale ordnen sich bezüglich der Haftbarkeit am Stickstoff (in steigendem Sinne) nunmehr: Allyl, Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl.

Diisopropylanilin, $C_{18}H_{19}N$, reagiert mit Bromcyan unter B. von *Phenylisopropylcyanamid* (Kp. 275°; Kp_{10}. 136—139°), Propylen und salzsaurem Diisopropylamin (F. 199° unter Zers.). — *Propylisopropylanilin*, $C_{18}H_{19}N$ (gelbliches Öl, Kp. 216—217°), reagiert mit Bromcyan analog dem vorigen. — *Äthylisopropylanilin*, $C_{17}H_{17}N$. B. Aus Äthylanilin u. Isopropyljodid. Wasserhelle Fl. Kp. 214—215°. Reagiert mit Bromcyan träge unter B. von Phenylisopropylcyanamid und Bromäthyl. — *Methylisopropylanilin*, $C_{16}H_{15}N$. B. Aus Isopropylanilin und CH_3J. Farbloses Öl. Kp. 212—213°. Reagiert mit Bromcyan analog, jedoch intensiver als die Äthylverb. — *Methylallylanilin*, $C_{16}H_{13}N$ (gelbliche Fl. Kp. 214—216°), u. *Äthylallylanilin*, $C_{17}H_{15}N$, reagieren unter B. von Allylbromid und Methyl-, bezw. Äthylphénylcyanamid. — *Allyldipropylamin*, $(C_3H_5)N(C_3H_7)_2$, liefert mit Bromcyan Allylbromid und Dipropylcyanamid. — *Allylisopropylanilin*, $C_{12}H_{17}N$. B. Aus Isopropylanilin u. Allylbromid. Kp. 223—227°. Liefert mit Bromcyan Isopropylphenylcyanamid und bromwasserstoffsaures Allylisopropylanilin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2728—34. 1/10. [15/8.] Göttingen. Univ.-Inst.) PRAGER.

J. von Braun, *Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.* III. Mitteilung. Beim Vermischen abgekühlter äth. Lsgg. von Bromcyan u. *Methylpiperidin*, $C_5H_{10}N(CH_3)$, scheidet sich zunächst eine additionelle Verb. als weiſser Nd. ab; dieser schrumpft nach einigem Stehen zusammen, und die Lsg. färbt sich gelblich. Wird alsdann filtriert, so hinterbleibt *Dimethylpiperidiniumbromid*, $C_5H_{10}N(CH_3)_2Br$ (F. 175—180°), während beim Verdunsten der äth. Lsg. *Cyanpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CN$, erhalten wird; letzteres siedet unter 10 mm Druck bei 102—104°. Zwischen Tropidin und Bromcyan scheint die Rk. ähnlich zu verlaufen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2734—36. 1/10. [15/8.] Göttingen. Univ.-Inst.) PRAGER.

Gilbert Thomas Morgan, *Beitrag zur Chemie der aromatischen Monodiamine.*

Digitized by Google

Vf. stellt folgende Halogenderivate des m-Phenylendiamins neu dar: *1-Brom-2,4-phenylendiamin*, $C_6H_7N_2Br$. 1-Brom-2,4-dinitrobenzol wird in h. W. suspendiert und mit Eisenfeilspänen und wenig Salzsäure reduziert und dann mit Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt. Farblose Prismen aus Bzl., die sich bald rosa färben, F. 111 bis 112°, zwl. in k. W., ll. in organischen Solvenzien, außer in PAe. *Dibenzoyl-1-brom-2,4-phenylendiamin*, $C_{20}H_{15}N_2Br$, entsteht nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Weiße Nadeln aus Bzl. oder Chlf., F. 178,5°, *Diacetyl-1-brom-2,4-phenylendiamin*, $C_{10}H_{11}N_2Br$, entsteht mit Essigsäureanhydrid in Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln aus Chlf. oder Bzl., F. 197—198°. Die Base giebt Diazobenzolchlorid, das Bromchrysoidinchlorhydrat in schwarzgrünen Nadeln u. mit Diazobenzolsulfosäure die Bromchrysoïdinsulfosäure, deren Kalisalz in gelbbraunen Blättchen krystallisiert. Durch Diazotierung in Ggw. von Kupferbromür entsteht 1,2,4-Tribrombenzol vom F. 44°. Analog der bromhaltigen Base entsteht das schon bekannte *1-Chlor-2,4-phenylendiamin*. Dasselbe liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge *Dibenzoyl-1-chlor-2,4-phenylendiamin*, $C_{20}H_{15}N_2Cl$. Nadeln aus Chlf. oder Bzl., F. 178°. Mit Diazobenzolchlorid entsteht *Chlorchrysoidinchlorhydrat*. Lange, schwarzgrüne Nadeln. Die Base $C_6H_5N{=}N{\cdot}C_6H_2Cl(NH_2)_2$ krystallisiert aus Bzl. in orangefarbigen Blättchen vom F. 149°. *Diacetyl-1-chlor-2,4-phenylendiamin* entsteht aus der obenbeschriebenen Verb. mit Essigsäureanhydrid u. Eg. Krystalle aus W., F. 242—243°. Leitet man in eine Lsg. desselben in 2 g Chlor ein, so fällt *Diacetyl-1,5-dichlor-2,4-phenylendiamin*, Krystalle aus Bzl., F. über 260°. Beim Kochen mit Natronlauge liefert es *1,5-Dichlor-2,4-phenylendiamin*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$. Farblose Nadeln aus verd. A. oder Prismen aus Bzl., F. 136—137°. Es kann auch durch direkte Chlorierung von Diacetylphenylendiamin erhalten werden. Durch Diazotierung bei Ggw. von Kupferchlorür liefert es 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol vom F. 137—138°.

Behandelt man Diacetyl-m-phenylendiamin (10 g) in W. (400 ccm) mit Kaliumbicarbonat (40 g) und Natriumhypochloritlösung (entsprechend 4,5 g Chlor), so fällt *m-Phenylendiacetyldichloramin*, $C_6H_4(NCl{\cdot}COCH_3)_2$. Prismen oder Oktaëder aus Bzl. + PAe., ll. in Bzl. und Chlf., F. 150—151°. Zers. sich explosionsartig. Liefert beim Kochen mit Eg. Diacetyl-1,5-dichlor-2,4-phenylendiamin, das mit dem obenbeschriebenen identisch ist. *Dibenzoyl-1,5-dichlor-2,4-phenylendiamin*, $C_{20}H_{14}N_2Cl_2$. Krystallisiert aus Bzl. oder Chlf. in Nadeln vom F. 187°. Es entsteht auch aus Dibenzoylphenylendiamin mit Natriumhypochlorit.

Löst man Diacetyl-1-brom-2,4-phenylendiamin in Eg., behandelt mit 1 Mol. Brom und hydrolysiert das Prod., so entsteht *1,5-Dibrom-2,4-phenylendiamin*, das nach der SANDMEYER'schen Rk. bei Ggw. von Kupferbromür 1,2,4,5-Tetrabrombenzol liefert. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem durch direkte Bromierung von m-Phenylendiamin entstehenden. Es kann aus der Acetylverb. des letzteren auch mit Kaliumhypobromit erhalten werden. Behandelt man eine Lsg. von Diacetyl-2,4-toluylendiamin in Eg. mit 1 Mol. Chlor, so erhält man *Diacetyl-5-chlor-2,4-toluylendiamin*. Prismen vom F. 239—240°, das bei der Hydrolyse *5-Chlor-2,4-toluylendiamin*, $C_7H_9N_2Cl$, liefert. Farblose Blättchen aus W. oder Bzl., F. 120—121°. Es giebt bei der Diazotierung bei Ggw. von Kupferchlorür 2,4,5-Trichlortoluol. Die letzten drei Halogendiamine reagieren weniger leicht mit Diazoniumsalzen als die monosubstituierten Phenylendiamine. (J. Chem. Soc. London **77**. 1202—10. Oktober. London. Royal College of Science.) POSNER.

J. von Braun, *Eine bequeme Darstellungsweise aromatischer Sulfoharnstoffe*. Die Methode besteht in der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (1 Mol.) auf ein Gemisch eines aromatischen Amins (2 Mol.) und Schwefelkohlenstoffs (1 Mol.). Man erhält beim Schütteln der Reagenzien ein gelbliches Reaktionsprodukt, das ein Gemenge von Schwefel und Sulfoharnstoff darstellt; man entfernt aus demselben entweder den

Digitized by Google

Schwefel mittels Schwefelkohlenstoffs, oder man zieht den Sulfoharnstoff mittels A. aus. Die Ausbeuten sind fast quantitativ. Zur Darst. aliphatischer Sulfoharnstoffe ist die Methode nicht geeignet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2726—27. 1/10. [13/7.] Göttingen. Univ.-Inst.) PRAGER.

Emil Fischer, *Berichtigung*. Der von dem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1701; C. **1900**. I. 806) aus p-Amidophenol + Phenylisocyanat dargestellte und als neu beschriebene *p-Oxydiphenylharnstoff*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, ist bereits auf anderem Wege von AUWERS, TRAUN und WELDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3808; C. **1900**. I. 187) erhalten worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2790. 1/10. [4/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

J. von Braun, *Darstellung einiger phenylierter Guanidine aus Diphenylcyanamid*. Durch Erhitzen eines Gemisches von Diphenylcyanamid mit salzsaurem Diphenylamin auf 170—180° erhielt der Vf. *Tetraphenylguanidin*, $HN : C[N(C_6H_5)_2]_2$, identisch mit der von WEITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 843) durch Einleiten von Chlorcyan in Diphenylamin bei 170° erhaltenen Verb. — Durch Erhitzen von Diphenylcyanamid mit salzsaurem Anilin auf 160—170° entsteht *β-Triphenylguanidin*, $HN : C[N(C_6H_5)_2] \cdot NH \cdot C_6H_5$, welches ebenfalls schon früher beschrieben worden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 294). — Beim Erhitzen von Diphenylcyanamid mit Salmiak auf höhere Temperatur entsteht nicht das zu erwartende a.-Diphenylguanidin, sondern ein gelber, bei 52° schm. Körper, dem nach Analyse des Platindoppelchlorids die Zus. $C_{26}H_{22}N_5$ zukommt, u. der vielleicht als *Tetraphenylbiguanid*, $(C_6H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(C_6H_5)_2$, aufzufassen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2724—26. 1/10. [15/8.] Göttingen. Univ.-Inst.) PRAGER.

A. Hantzsch, *Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze*. Vf. hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1702; C. **94**. II. 320) die *typische*, unter Stickstoffentw. verlaufende, *Diazospaltung* als eine Rk. der *Syndiazoverbindungen* (I.) angesprochen und angenommen, daſs der analoge Zerfall der *Antiverbindungen* (II.) nur nach vorhergehender Umlagerung in Synverbb. erfolgen kann.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} N:N \\ | \\ Ar\,X \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N:N \\ | \\ Ar\cdot X \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} Ar\cdot N \\ \| \\ NX \end{matrix} \qquad \text{III.}\quad \begin{matrix} Ar\cdot N\cdot X \\ \| \\ N \end{matrix}$$

Die Spaltung der inzwischen als *Diazoniumsalze* (III.) erkannten Verbb. des Diazobenzols mit Säureradikalen wird von BAMBERGER als direkter Zerfall dieser ammoniumähnlichen Verbb. angesehen und in Parallele mit der Zers. anderer Ammoniumverbb. gesetzt (IV.). Diese Analogie ist aber nur äuſserlich.

$$\text{IV.}\quad R_4 \cdot N \cdot X \longrightarrow R_3N + RX, \qquad Ar(N:)NX \longrightarrow N:N + ArX.$$

Der Zerfall der gewöhnlichen Ammoniumsalze erfolgt um so leichter, je weniger negativ das Säureradikal (X) ist; er wird ferner durch Alkalien (Hydroxylionen) begünstigt, durch SS. (Wasserstoffionen) gehemmt. Im Gegensatz dazu wird der Zerfall der Diazokörper in alkal. Lsg. eher gehemmt (Diazotate u. Diazoniumcarbonate spalten schwer und unvollständig N_2 ab), während starke SS. durchaus nicht hindernd auf die Zers. einwirken; weiterhin zers. sich Diazoniumsalze nur in Gegenwart u. unter Beteiligung eines zweiten Stoffes (W., A. Eg., KCN, Cuproverbb.) glatt. Schlieſslich können sich meistens die für eine „Diazoniumspaltung" nötigen Diazoniumverbb. unter den Versuchsbedingungen gar nicht bilden; so würde z. B. eine Hydrolyse der Diazoniumsalze (V.):

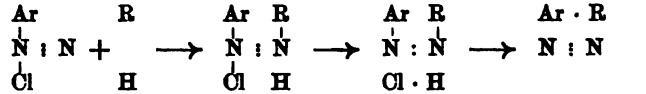
$$\text{V.}\quad Ar(N:)NCl + HOH = HCl + Ar(N:)N\cdot OH \longrightarrow Ar\cdot OH + N:N$$

der Phenolbildung vorausgehen müssen; trotzdem ist aber bei den stark hydrolysierten Salzen des sehr schwach basischen Tribromdiazoniumhydrats die Phenolbildung kaum nachweisbar, während die Salze der äuſserst starken Base Pseudocumoldiazo-

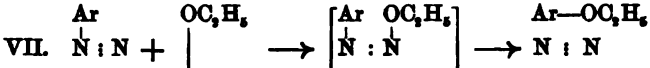
Digitized by Google

niumhydrat sich mit gröfster Geschwindigkeit spalten. Auch müfste die sich bildende Salzsäure zunehmend die Hydrolyse und damit die Phenolbildung herabdrücken; faktisch ist aber die Geschwindigkeit konstant und wird auch von überschüssiger Salzsäure nicht beeinflufst. Die Zers. ist monomolekular; sie verläuft nur an dem dissociierten, nicht an dem hydrolysierten Salz.

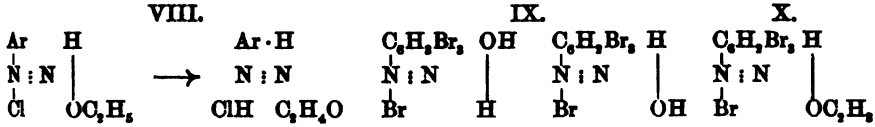
Zur Erklärung dieser Thatsachen und ferner zur Erklärung der B. von KW-stoffen aus Diazoniumsalzen und Alkoholen, der meisten SANDMEYER'schen Rkk. u. der Zwiespältigkeit vieler Rkk. (B. von KW-stoffen und Phenoläthern nebeneinander) nimmt Vf. an, dafs die Diazoniumsalze vor ihrer Spaltung in Syndiazoverbb. übergehen. Die *typische Diazospaltung* verläuft so (VI.), dafs an das Di-

VI. 

azoniumsalz sich der zur Rk. nötige Körper HR (R = $-OC_2H_5$, $-OH$, $-O\cdot CO\cdot CH_3$ etc.) anlagert, sich dann unter Halogenwasserstoffabspaltung der Syndiazokörper bildet, und dieser schliefslich analog der B. von Nitrilen aus Synaldoxim zerfällt. Additionsprodd. der Diazoniumsalze sind auch sonst bekannt (saure Diazoniumsalze u. a.); das zweite Zwischenprodukt, die Syndiazoverbindung, ist in den seltensten Fällen faisbar, aber die B. von Syndiazotaten, Syndiazosulfonaten und Syndiazocyaniden ist ein analoger Prozefs. Somit verläuft der Zerfall der Diazoniumsalze ganz anders, wie der der Ammonium- zu Ammoniakverbb.; durch die vorübergehende Fixierung des zweiten Stoffes wird die Entstehung mancher Verbb. erklärt, die sich unter den Versuchsbedingungen direkt nicht bilden könnten; so ist die B. der Phenole kein Zerfall eines Diazoniumhydrats in stark saurer Lsg., sondern durch Anlagerung von H·OH nach dem Schema VI. zu erklären. Die nebenher auftretenden Halogenbenzole kommen durch Anlagerung der bei der ersten Rk. gebildeten Halogenwasserstoffsäuren in analoger Weise zu stande; die leichte B. von Jodbenzolen korrespondiert mit der besonders grofsen Neigung des Jods, Syndiazocyanide zu bilden. Die zwiespältige Rk., z. B. des A., auf Diazoniumsalze erklärt sich so, dafs der A. sich in zwei verschiedenen Sinnen an das Diazoniumsalz anlagert (VII. und VIII.), und

VII. 

VIII. IX. X.



so das eine Mal Phenoläther, das andere Mal KW-stoff und Aldehyd liefert. In anderen Fällen, wo der mit H verbundene Rest nicht mehr oxydierbar ist ($-OH$, $-O\cdot COCH_3$) erfolgt die Anlagerung nur in dem ersten Sinne.

Auch der Einfluss der Natur der Diazoniumradikale läfst sich gut erklären; z. B. die Beständigkeit der halogenisierten Diazoniumsalze gegen W. u. ihre leichte Reduzierbarkeit zu Halogenbenzolen durch A.: Die Annäherung von OH an das Tribromphenyl ist wenig begünstigt, ebenso die des Hydroxyls an Brom (IX.), die zur B. von BrOH führen müfste; dagegen erfolgt die B. von Bromwasserstoff, Aldehyd, Stickstoff und Halogenbenzol (X.) sehr leicht.

I. Spaltung der Diazoniumhaloide durch Wasser und Eisessig. Die Hauptreaktion führt zur B. von Phenol (Phenylacetat) nach Schema VI. (R = OH oder $O\cdot COCH_3$); Nebenrk. ist die B. von Halogenbenzolen durch den in der Haupt-

Digitized by Google

reaktion gebildeten Halogenwasserstoff. A. In verdünnter wässeriger Lösung verläuft die Hauptrk. zum Teil sehr glatt; sie liefs sich quantitativ durch die in bestimmten Zeiten frei gewordene S. (Titration mit Methylorange) oder besser durch Messung des entwickelten Stickstoffs verfolgen; die Rk. ist monomolekular; die Geschwindigkeitskonstante läfst sich nach der Gleichung für Prozesse erster Ordnung berechnen (vgl. MÜLLER u. HAUSER, C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 549. 760. 1438; C. 92. I. 660. 805; II. 214); die Menge des spaltend wirkenden u. daher verschwindenden Wassers kommt noch bei $v = 20$ nicht in Betracht; die entbundene Salzsäure wirkt weder hemmend, noch verzögernd; auch von vornherein zugesetzte Salzsäure ist ohne Einfluſs. Die Geschwindigkeit der Rk. ist sehr verschieden; durch Halogenatome im Phenyl wird sie sehr verlangsamt, ebenso durch Methoxyl in p-Stellung; durch Methyle (z. B. beim Pseudocumoldiazoniumchlorid) wird sie stark beschleunigt; ein Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit u. Affinitätskonstante läfst sich aber nicht feststellen. — B. In konzentrierter Lösung oder bei bestimmten geringen Wassermengen ist die Hauptrk. durch die Nebenrk. (B. von Chlorbenzolen) um so mehr beeinfluſst, je weniger W. vorhanden ist; so wird in der Pseudocumolreihe durch 1—3 Mol. W. über die Hälfte Halogenbenzol gebildet. — Die Zers. durch Eg. verläuft ähnlich, aber langsamer; die B. des normalen Produktes (Phenylacetat) tritt noch mehr in den Vordergrund und kann bei Beseitigung der Halogenwasserstoffsäure (durch Natriumacetat) fast quantitativ werden.

Experimentelles. A. Zersetzung von Diazoniumhaloiden in verdünnter wässeriger Lösung erfolgte mit festen, neutral reagierenden Diazoniumchloriden durch Lösen in W. (zu $v = 20$ oder $v = 100$) und Stehenlassen bei 25°; Bestimmung des Verlaufes der Rk. durch Titration mit Methylorange (andere Indikatoren werden noch schneller zersetzt) oder durch Messung des Volums des entwickelten Stickstoffs, wobei aber zu Anfang die Zahlen zu klein sind wegen Übersättigungserscheinungen der Lsg. — *Benzoldiazoniumchlorid*; die Geschwindigkeit der Zers. durch W. gab, nach der Formel $C = \frac{1}{t} \cdot \log. \frac{a}{a-x}$ berechnet, $C = 0{,}000\,68$ (Mittel). — *p-Toluoldiazoniumchlorid* + Wasser; $C = 0{,}000\,081$. — *p-Bromdiazoniumchlorid* + Wasser; ist so beständig, daſs nach tagelangem Stehen kaum freie S. nachzuweisen ist. — *Anisoldiazoniumchlorid* + Wasser; ist nach 6 Tagen noch fast unverändert. — *Pseudocumoldiazoniumchlorid* + Wasser; $C = 0{,}0031$.

B. Zersetzung von Diazoniumhaloiden mit kleinen Mengen Wasser und Eisessig. Gewogene Mengen Diazoniumchloride wurden bei 0° mit molekularen Mengen W. versetzt und bis zur Beendigung der N_2-Entw. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; Bestimmung der „Phenolspaltung“ durch Titration der frei gemachten Salzsäure, der „Halogenspaltung“ meist aus der Differenz. — *Benzoldiazoniumchlorid* + 1—5 Mol. H_2O, wird zu über 50% in Chlorbenzol verwandelt. *Benzoldiazoniumbromid* + 1 Mol. H_2O; B. von ca. 60% C_6H_5Br. — *Pseudocumoldiazoniumchlorid*, $C_9H_{11}N_2Cl$ + 2 Mol. H_2O ergab ca. 52% $C_9H_{11}Cl$; das Bromid mit 2 Mol. H_2O 60% $C_9H_{11}Br$, mit 5 Mol. H_2O 45% $C_9H_{11}Br$.

Die Zersetzung der Diazoniumsalze durch Eisessig gebraucht bei gewöhnlicher Temperatur Tage und wurde durch Erwärmen beendet; sie ergab beim *Benzoldiazoniumchlorid* mit 1—10 Mol. 57—75% Phenolacetat; beim *Pseudocumoldiazoniumbromid* mit 2—40 Mol. Eg. 47—72% Pseudocumenolacetat; durch Zusatz von Kaliumacetat wächst die Menge des Phenolacetats bis auf fast 100%.

II. Spaltung der Diazoniumhaloide durch Alkohol liefert neben KW-stoffen immer Phenoläther; letztere entstehen aber in untergeordneter Menge; bei den Diazoniumbromiden noch weniger, als bei den Chloriden und bei denjenigen Verbb., die mit W. nicht reagieren (Tribrombenzoldiazoniumbromid) in verschwindender Menge. Annähernd quantitative Bestimmung durch Isolierung der Phenoläther. — *Benzol-*

Digitized by Google

diazoniumchlorid reagiert mit dem doppelten Gewicht Holzgeist äufserst heftig; B. von 20—25% Anisol; mit A. B. von ca. 25% Phenetol; *Benzoldiazoniumbromid* + 10 Mol. Methylalkohol löste sich erst beim Erwärmen und ergab 10% Anisol neben viel hochsiedenden Prodd.; mit 10 Mol. Äthylalkohol entstand 30% Phenetol. — *p-Bromdiazoniumbromid* lieferte mit Äthylalkohol neben wenig Äther meist Brombenzol und reichlich Harz. — *Tribromdiazoniumbromid* lieferte mit A. fast nur Tribrombenzol (F. 119°), nur in einem Fall Spuren von Tribromphenetol (F. 72°).

III. Zersetzung der Diazoniumsalze durch Jodkalium. Die Unters. der Einw. von KJ auf Diazoniumsalze zeigte, dafs sich die Rk. durch Bestimmung der nach den Gleichungen:

$$ArN_2Cl + KJ = ArJ + N_2 + KCl,$$
$$ArN_2 \cdot H_2SO_4 + KJ = ArA + N_2 + KHSO_4$$

verschwindenden Jodionen nur in verd. wss. Lsg. einigermafsen quantitativ verfolgen liefs, weil der durch gleichzeitig auftretende Phenolspaltung gebildete Jodwasserstoff nach der Gleichung:

$$ArN_2Cl + 2HJ = ArH + HCl + J_2$$

reduzierend wirkte, und so freies Jod auftrat. Die Entstehung der *Jodbenzole* wird durch Erhöhung der der Konzentration u. der Temperatur der Phenolbildung gegenüber begünstigt; ebenso durch den Eintritt von Halogen in den Benzolrest, der (vgl. S. 473) der Syndiazobildung günstig ist, während umgekehrt Methylgruppen im Benzolrest, da sie den Diazoniumtypus begünstigen, der Jodidbildung entgegenwirken.

Experimentelles. In alkoh. Lsg. und Eg.-Lsg. liefs sich wegen rascher Oxydation des HJ die Rk. von HJ oder KJ mit Diazoniumsalzen nicht quantitativ durchführen. Dafs die Jodabscheidung durch Reduktion der Diazoniumsalze veranlafst wird, zeigte sich besonders beim Tribrombenzoldiazoniumsulfat, bei dem auch nachgewiesen wurde, dafs die Abscheidung von Jod unter B. von Tribrombenzol mit steigender Verdünnung etwas zunimmt.

Annähernd quantitative Verss. mit Diazoniumsulfaten und KJ-Lsg. ergaben, dafs *Benzoldiazoniumsulfat* in $^1/_{10}$ n. Lsg. bei 0° nur wenige Prozente Jodbenzol liefert neben viel Harz und Phenol, bei 10° entstehen 40% C_6H_5J. — *p-Toluoldiazoniumsulfat* (und *-chlorid*) reagiert bei 0° sehr langsam; bei Zimmertemperatur entstanden 84% $CH_3 \cdot C_6H_4J$ (F. 35°). — *o-Toluoldiazoniumsulfat* gab 53% o-Jodtoluol. — *m-Toluoldiazoniumsulfat*, *a-m-Xyloldiazonium-* und *Pseudocumoldiazoniumsulfat* reagieren gar nicht oder nur mit starkem KJ-Überschufs unter B. der Jod-KW-stoffe; es entstehen fast nur Phenole. — Halogenisierte Diazoniumsalze geben starke Ndd. von Diazojodiden, die spontan in N_2 und Halogenjodbenzole zerfallen. — *p-Chlorbenzoldiazoniumsulfat* und KJ ergab in 24 Stdn. bei 0° 72% C_6H_4ClJ. — *p-Brombenzoldiazoniumsulfat* lieferte 80% C_6H_4BrJ. — *Tribrombenzoldiazoniumsulfat* ergab 94% $C_6H_2Br_3J$ und kein Tribromphenol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2517—41. 1/10. [1/8.].) Rassow.

A. Hantzsch, *Notiz zur Geschichte der Isonitrosokörper*. Gegenüber einer Reklamation von Bamberger (S. 433) stellt Vf. fest, dafs die leichte Reaktionsfähigkeit der freien *Isonitrokörper* zuerst von Hantzsch u. Kissel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3146; C. **1900**. I. 115) beschrieben ist; Vf. vermifst in derselben Arbeit die Zitierung der von ihm mit O. W. Schultze und A. Veit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 699. 2251; C. **96**. I. 958; II. 873) ausgeführten Charakterisierung der Nitro- und Isonitrokörper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2542—43. 1/10. [1/8.].) Rassow.

A. Hantzsch u. **J. W. Blagden**, *Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen*. Vff. haben die Ansicht von Hantzsch: „die typische Diazospaltung

Digitized by Google

verläuft nicht an Diazoniumsalzen, sondern an Syndiazokörpern, die unter Mitwirkung eines zweiten Stoffes entstehen", bei der Neuprüfung der *Sandmeyer'schen Reaktionen* bestätigt gefunden. Gefärbte unbeständige Doppelsalze sind schon von SANDMEYER u. von LELLMANN beobachtet worden. Vff. haben untersucht, ob das an *Diazoniumstickstoff* oder das an Cupro gebundene Halogen sich mit dem Benzolrest zu Halogenbenzol vereinigt. Zu diesem Zweck geeignete Verbb., wie $Ar \cdot N_2Cl + 2CuBr$, zu isolieren, gelang nicht, aber zersetzliche *Doppelsalze* von *Diazoniumsalzen* mit *Quecksilbernitrit* wurden erhalten; z. B. $2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_2 \cdot Hg(NO_2)_2$, das mit Kupferpulver sehr glatt Nitrobenzol liefert. Diazoniumchloridquecksilbernitrite liefsen sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht mit Kupferpulver zersetzen.

Die Unters. der Rkk. zwischen Diazoniumchloriden und CuBr, sowie Diazoniumbromiden und CuCl ergab jedoch, dafs vorwiegend nicht das am Diazonium, sondern das an Cu gebundene Halogen an den Benzolrest geht: $Ar \cdot N_2X + CuY = ArY + N_2 + CuX$. Nebenher wirkt das so gebildete CuX auf $Ar \cdot N_2 \cdot X$ ein und giebt, wenn auch in untergeordneter Menge, ArX; auch CuJ liefert mit $Ar \cdot N_2Cl(Br)$ teilweise ArJ, u. aus $ArN_2 \cdot J$ entsteht durch CuCl(Br) z. Tl. ArCl(Br). Kupfercyanür giebt mit Diazoniumhaloiden neben Nitrilen auch Halogenbenzole.

Syndiazocyanide bilden nicht wie die Diazoniumsalze Cuprodoppelsalze, sondern sind gegen CuCl sehr beständig; durch Kupferpulver werden sie aber momentan zers.: $\begin{matrix} Ar \cdot N \\ \| \\ CN \cdot N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Ar \\ | \\ CN \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$. Eine ganze andere Rk. erleiden besonders die Pseudocumolderivate (vergl. SANDMEYER, ferner H. ERDMANN, LIEBIG's Ann. **272**. 144), welche nach der Gleichung:

$$2R \cdot N_2Cl + 2CuCl = R \cdot N : N \cdot R + N_2 + 2CuCl_2,$$

in Azoverbb. und Stickstoff unter B. von Cuprisalzen übergeführt werden.

Zur Darst. von *Nitrobenzolen* eignet sich besonders ein sehr unbeständiges Kaliumcupronitrit, das aus Cuprocuprisulfit u. KNO_2 hergestellt wird; entsprechend durch NaJ und Natriumhyponitrit Fluor u. die Gruppen NO oder $O \cdot N : N \cdot O$ einzuführen mifslang; dagegen reagieren mit Diazoniumsalzen: Cuprosulfit, Cupricuprosulfit, Cuprosulfid unter B. von Phenolen, und Cuproferrocyanid u. Cuproferricyanid unter B. von Nitrilen. Quecksilberchlorür und Goldchlorür sind ohne Einw.

Die SANDMEYER'sche Rk. ist also mit allen Cuproverbb., aber auch nur mit diesen ausführbar; sie verläuft: A. unter Anlagerung der Cuproverbb. u. Spaltung der labilen Zwischenprodukte so, dafs das Halogen (NO_2, CN) des Kupfers an den Benzolrest geht; B. katalytisch (besonders mit Cu-Pulver) indem nur N_2 aus dem Diazokörper ausgetrieben wird, und die am Diazostickstoff haftende Gruppe sich mit dem Benzol verbindet; C. unter B. von Azokörpern.

Experimentelles. I. *Reaktion von Diazoniumhaloiden mit Cuprohaloiden.* Verss. zur Darst. von *Doppelsalzen* des *Cuprochlorürs* mit *Diazoniumbromiden* und umgekehrt verliefen sowohl in salzsaurer wie in indifferenter Lsg. ($Na_2S_2O_3$, Pyridin, Thioharnstoff, Methylsulfid) negativ; es wurden nur wechselnde Gemische erhalten. Zur Entscheidung, welches Halogen sich mit dem Benzolrest vereinigt, eignet sich weder das SANDMEYER'sche Verf. (Lsg. des Cuprohaloids in der betr. Halogenwasserstoffsäure), noch die wss. Suspension der Cuprohaloide, sondern nur die Lsg. in einem indifferenten Mittel, dem Methylsulfid. Mit solchen Lsgg. reagieren feste oder in A. oder Eg. gelöste Diazoniumhaloide sehr heftig, schon unter 0°. *p-Brombenzoldiazoniumbromid* liefert mit CuCl vorwiegend Chlorbrombenzol (F. 67°) neben wenig Dibrombenzol (F. 89°). — *p-Brombenzoldiazoniumchlorid* giebt mit CuBr fast nur Dibrombenzol. — CuJ ist in Methylsulfid wl., liefert aber doch Benzoljodide aus Diazoniumchloriden und -bromiden. — *Pseudocumoldiazoniumjodid* ergab mit CuCl hauptsächlich Chlorpseudocumol.

p-Brombenzolsyndiazocyanid bleibt beim Kochen der alkoh. Lsg. mit einer Lsg.

Digitized by Google

von CuCl in Methylsulfid unverändert, ebenso mit festen Cuprocyaniden, während GATTERMANN'sches Kupferpulver sehr glatt Nitril liefert. Benzoldiazoniumhaloide bilden mit äquimolekularen Mengen Cuprocyanid, obgleich für dieses kein indifferentes Lösungsmittel gefunden wurde, erhebliche Mengen Nitril.

II. *Reaktionen von Diazoniumsalzen mit Nitriten. Benzoldiazoniumnitratquecksilbernitrit*, $2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 \cdot Hg(NO_2)_2$. B. Aus konz. Diazoniumnitratlsg. durch konz. Kaliumquecksilbernitritlsg. unter Kühlung als erstarrendes Öl. Hellgelbe Krystalle. F. 76°. In W. sll. zersetzlich. Die wss. Lsg. giebt beim Kochen Phenol u. Nitrophenol, durch Cu-Pulver entsteht neben wenig Harz fast nur Nitrobenzol, kein Phenol. — *Benzoldiazoniumsulfatquecksilbernitrit* ist noch leichter l.; schm. schon bei Handwärme; reagiert analog dem Nitrat. — *Benzoldiazoniumhaloide* liefern mit Kaliumquecksilbernitrit swl. krystallinische Doppelsalze, die aber sehr zersetzlich sind.

Cupronitrit oder Kaliumcupronitrit liefsen sich nicht fest gewinnen; eine Lsg. des letzteren entsteht aus $Na(K)NO_2$ u. Kaliumcuprochlorür, mit Benzoldiazoniumsulfat liefert sie *Nitrobenzol*, aber auch Chlorbenzol; ersteres entsteht allein und glatt bei der Umsetzung mit einer frisch bereiteten Mischung von Cuprosulfit (ETARD'sches Salz oder bequemer das rote Cuprocuprisulfit von CHEVREUL) mit $K(Na)NO_2$. — p-Chlorbenzoldiazoniumsulfat liefert unter stürmischer Rk. p-Chlornitrobenzol (F. 82 bis 83°.) Ausbeute 60—70%. — *p-Bromnitrobenzol*, B. aus p-Brombenzoldiazoniumsulfat; Ausbeute 45%; F. 125—126°. — *Tribromnitrobenzol*, $C_6H_2Br_3 \cdot NO_2$; B. aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat; Ausbeute 65%; F. 125°. — *β-Nitronaphtalin*, $C_{10}H_7O_2N$; B. Aus β-Naphtalindiazoniumsulfat. Ausbeute 25%; F. 78°. — *p-Fluornitrobenzol*, $C_6H_4O_2NF$, entsteht in geringer Ausbeute aus p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat durch Cuprocuprisulfit gemischt mit Fluorkalium. — *Azopseudocumol*, $C_{16}H_{22}N_2$; B. Aus Pseudocumoldiazoniumsalzen durch Cuprohaloide (die Halogenpseudocumole entstehen nur spärlich) u. Ausziehen des Wasserdampfdestillationsrückstandes mit Ä. Ziegelrote Krystalle aus Eg. F. 171—172°. Ausbeute 60—70%. — *Axobenzol*. B. nach demselben Verf. aus Benzoldiazoniumchlorid; Ausbeute 10%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2544—56. 1/10. [1/8.].) RASSOW.

A. Hantzsch, *Zur Nomenklatur der Diazoverbindungen*. Vf. schlägt vor, den Namen *Diazoniumsalze* für die Verb. I. zu lassen, die *Diazokörper*, $R_1 \cdot N : N \cdot R_2$, weil ein scharfer Unterschied zwischen ihnen u. den bisher als Azokörpern bezeichneten nicht besteht, sämtlich als *Azokörper* zu bezeichnen u. den Namen Diazokörper für die Diazoverbb. der Fettreihe, $C<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, zu reservieren. Es würden demnach heifsen:

$Ar \cdot N : N \cdot NCN$, Benzolazocyanide (bisher Diazocyanide).

$Ar \cdot N : N \cdot CO_2H$, Benzolazocarbonsäuren (bisher Diazocarbonsäuren).

$Ar \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$, Benzolazobenzoyl oder Benzoylazobenzol (bisher Benzoyldiazobenzol).

$Ar \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, Benzolazophenylsulfon (bisher Diazosulfon oder benzolsulfinsaures Diazobenzol).

$Ar \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot OH$, Benzolazosulfonsäure (bisher Diazosulfonsäure).

$Ar \cdot N : N \cdot OMe$, Benzolazotate (bisher Diazotate).

$Ar \cdot N : N \cdot OH$, Benzolazohydrate (bisher Diazobenzolhydrate).

$Ar \cdot N : N \cdot OCH_3$, Benzolazomethyläther (bisher Diazobenzolmethyläther).

$(Ar \cdot N : N)_2O$, Benzolazooxyd (bisher Diazobenzoloxyd).

$Ar \cdot N : N \cdot S \cdot C_6H_5$, Benzolazothiophenyläther (bisher Diazobenzolthiophenyläther).

$Ar \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, Benzolazoanilid (bisher Diazoamidobenzol; dagegen $Ar \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ = Benzolazoanilin).

$(Ar \cdot N : N)_2NH$, Bisbenzolazoamid (bisher Bisdiazoamidobenzol) oder Bisbenzolazoimid, da eine Verwechselung mit Azoimid, N_3H, kaum möglich ist.

Digitized by Google

I. $Ar \cdot N \cdot X$ ‖ N II. $Ar \cdot N$ ‖ $R \cdot N$ III. $Ar \cdot N$ ‖ $N \cdot R$

Die stereoisomeren Unterklassen der Azoverbb. sind als Synazokörper (II.) und Antiazokörper (III.) zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2556—59. 1/10. [10/8.].) RASSOW.

Raphael Meldola und **Elkan Wechsler**, *Notiz über die Eliminierung einer Nitrogruppe während der Diazotierung.* Bei der Nitrierung von o-Acetanisidid entstehen zwei isomere Mononitroverbb. (Proceedings Chem. Soc. **14**. 226; C. **99**. I. 193). Nitriert man das entstandene Gemisch durch Lösen in Eg. und Zufügen von überschüssiger rauchender Salpetersäure weiter, so erhält man ein *Dinitroacetanisidid*, $C_9H_9O_5N_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 162—163°. Diese Verb. wird durch Kochen mit alkoh. Natronlauge leicht hydrolysiert. Es entsteht ein *Dinitroanisidin*, $C_7H_7O_5N_3$. Orangefarbige Nadeln aus verd. A. F. 186—188°. Wahrscheinlich ist das Prod. 3,5-Dinitro-6-aminophenolmethyläther. Diazotiert man das Dinitroanisidin in Eg.-Lsg. so erhält man eine *Diazoverbindung (Diazonitroanisolhydrat)*, $NO_2 \cdot C_6H_2(OCH_3)N \cdot NOH$, die sich aus sd. W. umkrystallisieren läfst. Gelbliche Nadeln oder Schuppen, die bei 178° explodieren. Wie die Analyse zeigt, ist bei der Diazotierung eine Nitrogruppe eliminiert worden. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure *Jodnitroanisol*, $NO_2 \cdot C_6H_2J \cdot OCH_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 115—116°. Mit β-Naphtol giebt die Diazoverb. *β-Naphtolazonitroanisol*, $NO_2C_6H_2(OCH_3)N{=}N \cdot C_{10}H_9OH$. Bronzegrüne Nadeln aus Anilin. Zers. bei 240—250°; swl. in A. (J. Chem. Soc. London **77**. 1172—74. Oktober. Finsbury Technical College.) POSNER.

Frédéric Reverdin und **Pierre Crépieux**, *Untersuchungen über den Einfluſs der Stellung verschiedener Chromophore im Moleküle auf die Nüance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2497—2503. — C. **1900**. II. 812.) PRAGER.

M. Busch und **Bruno Weifs**, *Über as-Dibenzylhydrazine.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Hydrazinhydrat hat v. ROTHENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 867; C. **93**. I. 884) Hydrazinchlorhydrat, Dibenzyl, Stilben u. Tolan erhalten; kocht man jedoch gleiche Gewichtsteile Benzylchlorid mit käuflicher, 50%iger Hydrazinhydratlsg. unter Zusatz von A. 1 Stde., engt dann auf $^1/_3$ ein, filtriert das auskrystallisierte Hydrazinchlorhydrat ab und vermischt mit viel W., so scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das im wesentlichen aus *as-Dibenzylhydrazin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$, besteht. Sechsseitige Säulen aus Gasolin, F. 65°; ll., aufser in Lg.; reduziert w. FEHLING'sche Lsg. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Glänzende Nadeln aus A., F. 200°; zwl. in W., leichter in w. A. — *Benzyliden-as-dibenzylhydrazin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Derbe Spiefse oder Säulen aus A.; langgestreckte, sechsseitige Tafeln aus Lg., F. 87°; ll. — Durch Oxydation seiner alkoh. Lsg. mit HgO liefert das *as*-Dibenzylhydrazin äufserst glatt unter N-Entw. *Dibenzyl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Giebt man zur wss. Lsg. des Dibenzylhydrazinchlorhydrats Natriumnitrit, so fällt *Dibenzylnitrosamin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$ (WALDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3288), aus; als letzteres in alkoh.-essigsaurer Lsg. mit Zinkstaub behandelt wurde, lieferte es *Dibenzylamin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH$, u. das eben erwähnte Benzylidendibenzylhydrazin. Das gleiche Hydrazon entsteht auch bei der Einw. von Essigsäure allein auf *as*-Dibenzylhydrazin; die eigenartige Rk. dürfte nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$$

verlaufen, doch haben die Vff. das zu erwartende Benzylhydrazin, dessen Darst. inzwischen CURTIUS (S. 895), sowie WOHL u. OESTERLIN (S. 895) gelungen ist, nicht isolieren können.

Digitized by Google

Löst man *o-Nitrobenzylchlorid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Cl$, in der zehnfachen Menge A., fügt überschüssige 50%ige Hydrazinhydratlsg. hinzu u. überläßt die Mischung 2 Tage im Dunkeln sich selbst, so krystallisiert salzsaures Hydrazin aus. Säuert man das Filtrat an und äthert aus, so lassen sich aus dem Ä. geringe Mengen *Tri-o-nitrotribenzylhydrazin*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gewinnen; orangegelbe kleine Prismen aus Chlf.-A., F. 180—181°; ll. in Chlf.; zll. in Ä., Bzl.; wl. in A. — Das wieder alkal. gemachte Filtrat von der Tribenzylverb. giebt nunmehr an Ä. das Hauptprod. der Rk., das *as-o-Dinitrodibenzylhydrazin*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$, ab. Gelbliche Nadeln, F. 94—95°; ll. in sd. A., Chlf., Bzl., weniger in Ä. — Chlorhydrat. Nädelchen; wird von W. zerlegt; färbt sich an der Luft gelb bis braun. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{14}N_4O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln, F. 142°. — Von salpetriger S. wird das Hydrazin in *o-Dinitrodibenzylnitrosamin*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$, umgewandelt; Nadeln aus A., die sich am Licht bald gelb färben, F. 126—127° [GABRIEL, JANSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3093; C. **92**. I. 86): 120°]. — *Benzylidendi-o-nitrobenzylhydrazin*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Säulchen aus A., F. 115—116°; zwl. in A., Ä.; ll. in Bzl., Chlf. — *Formyldi-o-nitrodibenzylhydrazin*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CHO$, durch einstündiges Kochen des Hydrazins mit Ameisensäure dargestellt; Nadeln, F. 156°; ll. in Chlf., sd. A.; wl. in Ä., Bzl.; fast unl. in Lg. — Kurzes Kochen des Hydrazins mit Essigsäureanhydrid führt dagegen zum *Diacetyl-o-dinitrodibenzylhydrazin*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N(COCH_3)_2$. Gelbliche Prismen oder Säulchen, F. 125—126°. — Durch Reduzieren des o-Dinitrodibenzylhydrazins mit Zinkstaub und Eg. bei 30—35° erhält man *Acetyl-o-diamidodibenzylhydrazin*, $(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot COCH_3$; glänzende Blättchen, bezw. derbere, wasserhelle Blätter aus Bzl., F. 153—154°; ll. in w. A., Chlf.; zwl. in Bzl.; swl. in Ä.; giebt mit N_2O_3 eine Diazoniumverb., die sich mit β-Naphtol zu einem roten Azofarbstoff zusammenlegen läßt. — Mit Acetanhydrid entsteht die Triacetylverb. $(CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot COCH_3$; Blättchen aus A. + Gasolin, F. 239°; zwl. in A.; swl. in Ä., Bzl., W.; fast unl. in Lg. — Die obige Monoacetylverb. bildete sich ferner bei der Reduktion des Diacetyldinitrodibenzylhydrazins mit Zinkstaub + Eg., sowie aus dem o-Dinitrodibenzylnitrosamin mit Zinkstaub + Eg. in A. bei 15—20°. — Fügt man HgO zur Chlf.-Lsg. des o-Dinitrodibenzylhydrazins, so entsteht unter heftiger Entw. von Stickstoff *o-Dinitrodibenzyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbe Prismen oder Tafeln aus Chlf. + A., F. 122°; ll. in Chlf., Ä., Bzl.; zwl. in A.; giebt, mit Sn + HCl in A. reduziert, das *o-Diaminodibenzyl*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, welches THIELE u. HOLZINGER (LIEBIG's Ann. **305**. 96; C. **99**. I. 684) aus Diaminostilben dargestellt haben. — Chlorhydrat. Durchsichtige Nadeln; sublimiert bei 280°; wl. in W. und verd. Salzsäure.

as. p-Dinitrodibenzylhydrazin, $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$, aus p-Nitrobenzylchlorid und Hydrazinhydrat; gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln aus A., F. 137—138°; sll. in Chlf.; ll. in Eg., w. Bzl.; wl. in A., Ä. — Chlorhydrat. Gelbliche Nädelchen aus A., F. 242°. — *Benzyliden-p-dinitrodibenzylhydrazin*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Säulchen aus A., F. 170°; ll. in w. Bzl., Chlf.; zwl. in Ä., A. — Die Oxydation des Hydrazins mit HgO führte unter N-Entw. in sehr glatter Rk. zum *p-Dinitrodibenzyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbliche Nadeln, F. 179°. — Bei der Einw. des o-Nitrobenzylchlorids auf *Semicarbazid* entsteht ebenfalls vorwiegend das asymm. Disubstitutionsprod. Als 1 Mol.-Gew. Chlorid mit 3 Mol.-Gew. Semicarbazid in A. 12 Stdn. auf 100° erhitzt worden war, hatten sich im Rohr grünliche, derbe Nadeln abgeschieden; aus viel Eg. + etwas W. umkrystallisiert, wurde das *as. o-Dinitrodibenzylsemicarbazid*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, in farblosen Prismen vom F. 234° erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2701—11. 1/10. [11/8.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

Digitized by Google

A. Wohl, *Über ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin.* Die Überführung von Nitrosoarylhydrazinen in Triazanderivate, welche neuerdings von THIELE u. OSBORNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2869; C. **98**. I. 58), sowie von VOSWINKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2481; C. **99**. II. 766) studiert worden ist, gelingt auch mit Hilfe des *Nitrosoformylphenylhydrazins*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CHO$. Letzteres erhält man durch Verreiben von 2 g Formylphenylhydrazin + 4 g Na-Nitrit in 3 bis 4 ccm W. und allmähliches Zufügen von 12 ccm eiskalter, $1^1/_2$-fach norm. Schwefelsäure. Die frisch dargestellte, mit W. und verd. A. gewaschene Verb. ist farblos; F. 84—85° unter Zers.; unl. in W.; wl. in PAe., sonst ll.; l. in verd. wss. Alkalien; nicht unzers. umkrystallisierbar. Reduziert man die gekühlte alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam, säuert mit Essigsäure an, verd. mit W. und fügt Benzaldehyd zu, so scheidet sich *Benzylidenformylphenyltriazan*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$, ab. Krystallisiert aus Bzl.; F. 182—183° unter Zers.; aus der Lsg. in verd. Alkalien durch SS. unverändert fällbar; beim Kochen mit 3%ig. Salzsäure verflüchtigt sich Benzaldehyd, während sich in der Lsg. salzsaures Phenylhydrazin und andere Prodd. finden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2759—60. 1/10. [23/7.*] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Samuel Smiles, *Ein Beitrag zur Stereochemie des Schwefels: Eine optisch-aktive Sulfinbase.* Das aus ω-Bromacetophenon und Methyläthylsulfid entstehende Sulfinbromid hat die Konstitution $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ Br \end{matrix}$, enthält also ein asymmetrisches Schwefelatom u. könnte demnach in aktive Komponenten spaltbar sein. Thatsächlich gelang diese Spaltung nach vielen vergeblichen Verss. mit anderen SS. durch α-Bromcamphersulfonsäure.

i-Methyläthylphenacylsulfinbromid, $S(CH_3)(C_2H_5)(CH_2CO \cdot C_6H_5)Br$. Aus 19 g Bromacetophenon und 9 g Methyläthylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur (24 Stdn.). Glasartige Masse, die sich nicht krystallisieren ließ; sll. in Alkohol; wl. in Wasser; unlöslich in Äther. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}OSCl)_2PtCl_4$, F. 173—174°. — Pikrat, $C_{17}H_{17}O_8N_3S$. Gelbe Nadeln aus Aceton + Alkohol. F. 118—119°. — *l-Methyläthylphenacylsulfin-d-bromcamphersulfonat.* Aus dem Bromid und dem Silbersalz der S. beim Kochen in alkoh. Lsg. Scheidet sich beim Umkrystallisieren aus A. zuerst ab. Farblose Nadeln. F. 194—195°. $[\alpha]_D^{19} = +49{,}7°$. (0,3695 g in 25 ccm W.) Aus den Mutterlaugen fällt W. *d-Methyläthylphenacylsulfin-d-bromcamphersulfonat.* Feine Nadeln aus Aceton. F. 183—184°. $[\alpha]_D^{18} = +57{,}2°$. (0,4394 g in 25 ccm W.) Aus der alkoh. Lsg. der beiden Salze erhält man mit einer gleichen Lsg. von Pikrinsäure die beiden Pikrate: l-Pikrat, $C_{17}H_{17}O_8N_3S$. Goldgelbe Nadeln aus Aceton. F. 125°. $[\alpha]_D = -9{,}2°$. (0,5168 g in 25 ccm Aceton.) — d-Pikrat, $C_{17}H_{17}O_8N_3S$. Gelbe Naldeln. F. 123—124°. $[\alpha]_D = +8.1°$. (0,1963 g in 10 ccm Aceton.)

Methyläthyldesylsulfinbromid, $S(CH_3)(C_2H_5)(C_{14}H_{11}O)Br$, entsteht aus Bromdesoxybenzoin und Methyläthylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur. Schwer zu reinigen. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{19}SCl)_2PtCl_4$. F. 177° unter Zers. — Pikrat, $C_{23}H_{21}O_8N_3S$. Gelbe Blättchen aus A. F. 162°. (J. Chem. Soc. London **77**. 1174—79. Oktober. London. University College.) POSNER.

A. Purgotti und **C. Monti**, *Über einige m-Nitrobenzylderivate.* Teil I. m-Nitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_4(NO_2)(CH_2 \cdot SO_3H) + H_2O$. Diese bisher unbekannte S. entsteht in Form ihres Natriumsalzes bei der Einw. äquimolekularer Mengen von m-Nitrobenzylchlorid und Natriumsulfit in wss., k. gesättigter Lsg. In reinem Zustande läßt sich die S. kaum aus ihren Salzen, wohl aber durch Zers. des aus der rohen S. durch PCl_5 erhaltenen m-Nitrobenzylsulfonchlorid, $C_6H_4(NO_2)(CH_2 \cdot SO_2Cl)$, mittels W. gewinnen. Aus W. feine, weiße Krystalle, F. 74°, sll. in W. und A., swl. in anderen Solvenzien. Zeigt stark saure Rk. und zers. Alkalicarbonate. Verliert ihr Krystallw. zwischen 120—130°. Salze. Natriumsalz, $Na.C_7H_6O_5NS + H_2O$. Aus A. weiße, feine Nadeln, die ihr Krystallw. bei ca. 125° verlieren. Ll. in k. W.

Digitized by Google

und sd. A., wl. in k. A., unl. in anderen Solvenzien. Bariumsalz, $Ba\cdot(C_7H_6O_6NS)_2 + 3H_2O$. B. Aus dem Natriumsalz durch Chlorbarium. Aus W. lange, dünne, weifse Nadeln, die 2 Mol. W. bei 100°, das dritte erst bei 150° verlieren. Ll. in w., wl. in k. W., swl. in sd. A., unl. in anderen Solvenzien. Bleisalz, $Pb\cdot(C_7H_6O_6NS)_2$. B. Aus dem Natriumsalz mittels Bleiacetat. Aus sd. W. kurze, glänzende, weifse Nadeln, swl. in k. W. und in sd. A. Silbersalz, $Ag_2(C_7H_6O_6NS)$. B. Durch Einw von überschüssigem Ag_2CO_3 auf eine Lsg. der freien S. Aus der höchst unbeständigen wss. Lsg. krystallisiert das Salz in Blättchen oder beim langsamen Verdunsten in harten, dicken Krystallen, zl. in W. — *m-Nitrobenzylsulfonsäuremethylester*. $C_6H_4(NO_2)(CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3)$. B. Aus dem Silbersalz durch Einw. einer äther. Lsg. von CH_3J. Kleine Krystalle, F. 77°, unl. in W., l. in A. und Ä. — *m-Nitrobenzylsulfonchlorid*, $C_6H_4(NO_2)(CH_2\cdot SO_2Cl)$. B. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von m-Nitrobenzylsulfonsäure und PCl_5. Aus Bzn. farblose trimetrisch-holoëdrische (Tacconi) Krystalle, F. 100°. — *m-Nitrobenzylsulfonamid*, $C_6H_4(NO_2)(CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2)$. B. Aus dem betreffenden Chlorid durch Einw. einer konz. wss. Lsg. von Ammoniak im Überschufs. Aus W. kleine, glänzende, weifse Krystalle, F. ca. 159° unter Zers., wl. in k., ll. in w. W., l. in A., unl. in anderen Solvenzien. — *m-Amidobenzylsulfonsäure*, $C_6H_4(NH_2)(CH_2\cdot SO_3H)$. B. Durch Reduktion der entsprechenden, in A. gel. Nitrosäure mittels Schwefelammonium. Weifse, krystallinische M. von stark saurer Rk., sll. in W., unl. in A. und in Ä. —

C. Desigis hat in analoger Weise, wie Vff. die m-Säure, die *p-Nitrobenzylsulfonsäure* dargestellt, die bisher (s. Mohr, Liebig's Ann. **221**. 215) nicht rein erhalten worden war. Aus Bzn. glänzende Nadeln, F. 71°, sll. in W. und A., wl. in k., zl. in w. Bzn., unl. in Ä.

Teil II. *m-Nitrobenzylanilin* $C_6H_4(NO_2)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)$. B. Beim Erhitzen von m-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) in alkoh. Lsg. Aus A. dünne glänzende, rote Nadeln, F. 84,5°, unl. in W., wl. in k., ll. in sd. A., sll. in Bzn., Chlf. und CS_2, wl. in Ä., swl. in PAe. Chlorhydrat $C_6H_4(NO_2)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5).HCl$. B. Bei Behandlung der Base mit sd., mäfsig konz. HCl. Leicht durch W., sowie beim Erhitzen sich zers. Krystalle. — *Acetyl-m-nitrobenzylanilin*, $C_6H_4(NO_2)[CH_2\cdot N(CH_3\cdot CO)C_6H_5]$. B. Bei dreistündigem Erhitzen von m-Nitrobenzylanilin mit etwas überschüssigem Acetanhydrid im Einschmelzrohr auf 130°. Aus Ä. lange, gelbe Nadeln, F. 48°, unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. — *m-Amidobenzylanilin*, $C_6H_4(NH_2)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)$. B. Durch Reduktion des in Essigsäure gel. m-Nitrobenzylanilins mittels Zinkpulvers, bis dafs die Lsg. farblos geworden. Beim Hinzufügen von Salzsäure erhält man das Chlorhydrat, etwas gefärbte Krystalle, F. 161°, aus der die freie Base selbst in dünnen, langen Nadeln, F. 60°, zl. in den üblichen Solvenzien, gewonnen wurde. — *m-Nitrobenzyl-o-toluidin*, $C_6H_4(NO_2)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$. B. Wie die entsprechende Anilinverb. Aus sd. A. leicht gefärbte, glänzende Krystalle, F. 62°, unl. in W., sll. in sd. A., swl. in PAe., zl. in Chlf., Bzn., CS_2, wl. in Ä. Chlorhydrat, weifse, glänzende, durch W. zersetzliche Blättchen, die trocken bei 100° sich zu zersetzen beginnen. — *m-Nitrobenzyl-m-toluidin*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$. B. Wie die entsprechende Anilinverb. Krystallinische M., F. 67°, unl. in W., sll. in sd., zl. in k. A. und in Ä., swl. in PAe. Chlorhydrat, weifse, glänzende Nadeln, über 100° und durch k. W. sich zers. — *m-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*, $\left[C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\CH_2\end{matrix}\right]_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. B. Beim drei- bis vierstündigem Kochen der alkoh. Lsg. von m-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und p Toluidin (2 Mol.). Aus A. glänzende gelbe, feine Nadeln, F. 86°, unl. in W., sll. in w., swl. in k. A., sll. in Bzn., Chlf. und CS_2, zl. in Ä., wl. in PAe. Eine sekundäre Base zu gewinnen, gelang nicht, statt dessen entstand immer obige tertiäre Verb. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 246—60. 1/10. [26/6.].) Roth.

Digitized by Google

Franz Kunckell, *Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone.* Der Vf. hat *Acetyl-p-amidoacetophenon* durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Schwefelkohlenstofflsg. von Acetanilid und Acetylbromid und schliefsliches Erwärmen dargestellt. Die Aluminiumchloriddoppelverb. zersetzte er durch Eisstücke, entfärbte das Keton durch Kohle und krystallisierte aus W. um. F. 166—167°. Durch Kochen mit 15%ig. HCl wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält das p-Amidophenon. F. 104—106°. Analog hat Vf. folgende Verbb. erhalten: *p-Acetylamidopropiophenon* (p-Propionylacetanilid), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, blafsgelbe Nadeln, F. 161°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — *p-Amidopropiophenon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gelbe Nadeln, F. 140°, l. in A. und W. Daraus entsteht beim Einleiten von HCl in die Benzollösung das *Hydrochlorat*, Nadeln, ll. in W. F. 198°. *Sulfat*, Blättchen, F. 225°. — *p-Acetylamido-n-butyrophenon* (p-n-Butyrylacetanilid), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln, aus W. F. 142°. — *p-Amido-n-butyrophenon*, $C_{10}H_{13}NO$, ll. in A. und W. F. 84°. *Hydrochlorat*, Nadeln; F. 178°; *Sulfat*; F. 216°. — Die Lsg. des p-Amidopropiophenons in W. giebt mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester *p-Propionylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Weifse Nadeln, F. 154°. Mit Kaliumcyanat giebt die wss. Lsg. des Ketons *p-Propionylphenylharnstoff*, $NH_2CONH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F. 218°. In äth. Lsg. mit Phosgen entsteht *Dipropionylphenylharnstoff*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Experimenteller Teil ausgeführt mit **W. Herwig**. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2641—44. 14/8. [1/10.] Univ.-Lab. Rostock.) RUFF.

Franz Kunckell, *Über einige halogenisierte, aromatische Amidoketone.* Nach der in der vorigen Arbeit angegebenen Darstellungsweise wurden vom Verfasser mit **G. Treutler** u. **G. Hecker** aus *Halogensäurehalogeniden* und Acidylaminen folgende Verbb. erhalten: *p-Chloracetylacetanilid* (p-Acetamidochloracetophenon), $C_{10}H_{10}O_2NCl$. Weifse Nadeln, aus Chlf.-A., swl. in h. A. und h. W., ll. in Chlf. F. 212°. Giebt mit Permanganat *Acetaminobenzoësäure*, F. 250°. — *p-Amidochloracetophenon*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$, ll. in verd. SS. u. A., schwerer in Ä. u. Bzl. Gelbrote Blättchen, F. 147°. Die Dämpfe dieser Verb. greifen die Schleimhäute an. Durch Kochen mit den K-Salzen organischer SS. in A. entstehen deren Ester, so: *Essigsäure-p-acetamidobenzoylmethylester*, $CH_3CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, F. 162°. Nadeln aus W., F. 162°; *Benzoësäure-p-acetamidobenzoylmethylester*, $C_{17}H_{15}NO_4$, weifse Nadeln, ll. in A., swl. in Ä., F. 200—201°; *Essigsäure-p-amidobenzoylmethylester*, $C_{10}H_{11}NO_3$, aus Bzl. weifse Nadeln, F. 135°, ll. in SS., A., W., swl. in Bzl. — Durch Erwärmen von Essigsäure-p-acetamidobenzoylmethylester mit 15%iger Sodalsg. entsteht *p-Acetamidobenzoylcarbinol*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$, Blättchen, ll. in Chlf. u. A., fast unl. in Ä. und Bzl., F. 176—177°. Dieses giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, gelbe Nadeln aus A., F. 223°. — Analog entsteht *p-Amidobenzoylcarbinol*, $C_9H_{11}NO_2$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., ll. in A., weniger in W. und all. in SS. Giebt beim Einleiten von HCl in seine Lsg. in Ä.-A. ein Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO_2HCl$, ll. in W., A., unl. in Ä.; F. oberhalb 250°. Phenylhydrazon, Nadeln, F. 199°.

Einw. von Chloracetylchlorid auf p-Acettoluid. Hierbei entsteht eine Metaverb. und in geringerer Menge die Orthoverb. Die Trennung gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus A. Die schwerer l. Orthoverb. bildet weifse Nadeln, l. in A., Ä., Chlf. und Bzl., unl. in W. F. 180—181°. Dafs sie wirklich *p-Methyl-o-acetylamidochloracetophenon*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_3(CO \cdot CH_2 \cdot Cl)^3(NH \cdot CO \cdot CH_3)^1$. ist, wird durch die Überführung in *p-Dimethylindigo*, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} \rangle C : C \langle \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} \rangle C_6H_3 \cdot CH_3$, bewiesen, der sich ganz wie gewöhnlicher Indigo verhält. Die Bk. gelingt durch Kochen der Verb. mit Kalilauge. — *p-Methyl-o-amidochloracetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot$

Digitized by Google

$CO \cdot CH_2 \cdot Cl$; ll. in verd. HCl und A., F. 136°. — *p-Methyl-m-acetylamidochloracetophenon*, $C_{11}H_{12}O_2NCl$, gelbe, würfelförmige Krystalle aus verd. A., ll. in A., Chlf., wl. in Ä., Lg., F. 120°. Daraus: *p-Methyl-m-amidochloracetophenon*, $C_9H_{10}ONCl$, ll. in A. und Ä., F. 75°,

Einw. von Chloracetylchlorid auf o-Acettoluid, as-m-Acetxylidin und s-Acetpseudocumidin mit **G. Hecker**: *Chloracetyl-o-acettoluid*, $(CO \cdot CH_2Cl)C_6H_3(CH_3)^1(NH \cdot CO \cdot CH_3)^2$, feine Nadeln aus A., F. 160°. Da es mit Kalilauge keinen Indigo giebt, steht die Chloracetylgruppe nicht in Orthostellung zur Acetamidogruppe. Mit Permanganat entsteht eine aus Ä. krystallisierende, bei 270° nicht schmelzende Dicarbonsäure. Durch Kochen mit Kaliumacetat erhält man: *Essigsäureacetylamidotoluylmethylester*, $C_{12}H_{15}NO_4$; Nadeln aus A., F. 90°. *Benzoësäure-acetylamidotoluylmethylester*, $C_{16}H_{17}NO_4$; Nadeln aus A., F. 130°. *Chloracetyl-o-amidotoluol*, $C_9H_{10}ONCl$, Blättchen aus A. F. 75°. *Chlorid*, $C_9H_{11}NOCl_2$. Bei 170° ca. zers. *Chloracetylnitroacettoluid*, $CH_2 \cdot Cl \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. aus dem vorigen durch Nitrieren mit gekühlter rauchender HNO_3; ll. in A., unl. in Ä., krystallisiert aus Ä.-A. F. 205°. *Chloracetyl-as-m-acetxylidin*, $C_{12}H_{14}O_2NCl$, weiße Nadeln, ll. in A. F. 150°. *Chloracetyl-as-m-Xylidin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$, F. 126°, ll. in A. *Nitrochloracetylacetxylidin*, $NO_2 \cdot C_{12}H_{13}O_2NCl$, F. 202°. *Essigsäure-p-amido-m-dimethylbenzoylmethylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$, F. 109°, gelbe Blättchen; *Benzoësäureester*, $C_{17}H_{17}O_3N$, Nädelchen, F. 118—119°. Das Carbinol konnte nicht erhalten werden. *Chloracetylacetpseudocumidin*, $(CH_2Cl)^3CO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot {}^{124}NH \cdot (CO)^6 \cdot CH_3$, weiße Nadeln aus verd. A., ll. in A., Ä. u. h. W., F. 189°. Es wurden keine Ester und kein Indigo erhalten und daher auf obige Konstitution geschlossen. *Chloracetylpseudocumidin*, $C_{11}H_{14}NOCl$, Blättchen aus W., ll. in A. u. Ä., F. 70°. *Nitrochloracetylpseudocumidin*, $C_{18}H_{15}O_4N_2Cl$, Nadeln aus A., l. in Ä., F. 200°.

Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf einige Acidylamine. *Brompropionyl-o-acettoluid*, $CH_3 \cdot CH \cdot Br \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)NH \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht in zwei Isomeren, die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden, F. 158° u. F. 138°. Mit Salzsäure wurde die Acetylgruppe merkwürdigerweise nicht abgespalten. *α-Brompropionylacetxylidin*, $C_{12}H_{16}O_2NBr$, Blättchen aus Alkohol F. 115—116°. *α-Brompropionylacetpseudocumidin*, $C_{14}H_{18}O_2NBr$, ll. in A. F. 146°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2644—54; 11/8. [1/10.]. Univ.-Lab. Rostock.) RUFF.

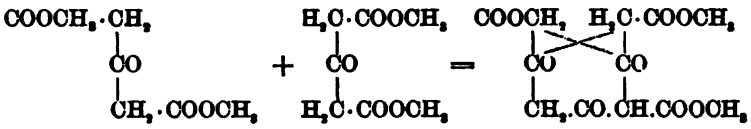
Franz Kunckell und **F. Gotsch**, *Über α-β-Dichlorstyrole und einige Acetylene.* Die Vff. erhielten durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf die von KUNCKELL dargestellten Chlorketone *Dichlorstyrole* u. wandeln diese durch Behandeln mit Natrium in ätherischer Lsg. in *Acetylene* um. *p-Tolxyl-α-β-dichloräthylen* (p-Methyl-α-β-dichlorstyrol) $C_9H_8Cl_2$, wird aus den Reaktionsprodd. durch Vakuumdestillation, Erhitzen auf 150° und mehrmaliges Destillieren gewonnen. Kp. 245—250°, D^{20}. 1,2156. *p-Tolylchloracetylen*. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C:CCl$ wurde aus vorigem durch leichtes Erhitzen mit alkoh. KOH gewonnen. Kp_{25}. 145—150°, D^{18}. 1,1142. *p-Tolylacetylen*, C_9H_8; nach Anis und Fenchel riechendes Öl. Kp_{25-40}. 60—70 °, Kp_{760}. 168—170°; F. 23°; D^{18}.0,912, feste Prismen.

1-Methyl-2-chlor-α-β-dichlorstyrol, $C_9H_7Cl_3$, farbloses Öl. Kp. 270—273°, D^{20}. 1,3808. *1-3-Dimethyl-α-β-dichlorstyrol*, $C_{10}H_{10}Cl_2$, wasserhelles Öl, Kp. 248—249°, D^{18}. 1,1648. *1-4-Dimethyl-α-β-dichlorstyrol*, $C_{10}H_{10}Cl_2$, wasserhelles Öl, Kp. 247—248°. D^{18}.1,1732. *p-Xylylchloracetylen*, $C_{10}H_9Cl$, Kp_{27}. 135—140°, D^{19}. 1,0743. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2654—57. 13/8. [1/10.]. Univ. Lab. Rostock). RUFF.

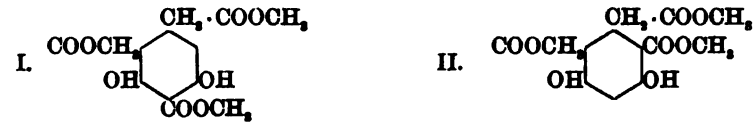
F. W. Dootson, *Kondensation von Acetondicarbonsäuremethylester. Konstitution des Orcintricarbonsäureesters.* Bei einem Vers. zur Darst. von reinem Acetondicarbonsäuremethylester durch fraktionierte Dest. zeigte es sich, daß nur wenig flüchtiges Material erhalten wurde, und ein krystallinischer Rückstand blieb. Dieser er-

Digitized by Google

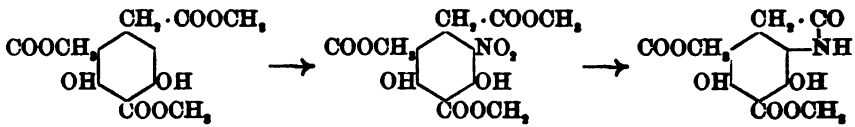
wies sich als Orcintricarbonsäuremethylester. Acetondicarbonsäureäthylester liefert dagegen durch Erhitzen allein kein Orcinderivat. Die Kondensation geht zunächst folgendermafsen vor sich:



Das daraus durch Austritt von W. entstehende Endprod. mufs eine der beiden Formeln haben:



da es bei der Hydrolyse die Dihydroxyphenylessigsäure von WOLMANN u. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2014; C. **98**. II. 772) liefert. Da das bei der Nitrierung entstehende Mononitroderivat bei der Reduktion zugleich ein Mol. A. eliminiert, was nur durch B. eines δ-Laktams erklärlich ist, so mufs die Formel I. die richtige sein:



Orcintricarbonsäuremethylester, $C_{13}H_{14}O_8$, entsteht durch Erhitzen von Acetondicarbonsäuremethylester auf 170—180°. Farblose Nadeln aus A. F. 144—145°; ll. in A., Bzl. und Eg.; wl. in h. W. Giebt beim Kochen mit Natronlauge Dihydroxyphenylessigsäure. Erwärmt man mit Salpetersäure vom D. 1,4 einige Minuten auf 50—60°, so entsteht *Nitroorcintricarbonsäuremethylester*, $C_{13}H_{13}O_{10}N$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 157—158°. Analog entsteht *Nitroorcintricarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{19}O_{10}N$; F. 98—99°. Kocht man den Methylester mit verd. Natronlauge, so entsteht *Nitroorcindicarbonsäure*, $C_9H_7O_8N$. Krystalle aus W.; F. 197—198° unter Zers.; sll. in h. W., A., Eg.; swl. in k. W.; unl. in Bzl., Chlf. und PAe. Reduziert man die beiden Nitroorcintricarbonsäureester, am besten in alkal. Lsg. mit Aluminiumfeilspänen, so entstehen die beiden Laktamester (siehe Einleitung) *Laktammethylester*, $C_{12}H_{11}O_7N$. Nadeln aus A. oder Eg.; F. 260—265° unter Zers. *Laktamäthylester*, $C_{14}H_{15}O_7N$; F. 235—236° unter Zers. (J. Chem. Soc. London **77**. 1196—1202. Oktober. Cambridge. University Chem. Lab.) POSNER.

Siegfried Ruhemann und **H. E. Stapleton**, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. 3. Teil. Synthese des Benzo-γ-pyrons.* In früheren Arbeiten (RUHEMANN und BEDDOW, S. 247. 630 u. 764) ist gezeigt worden, dafs aus Phenylpropiolsäureester mit Phenolen die Acyläther des β-Hydroxyzimmtsäureesters, aus Acetylendicarbonsäureester aber solche des Hydroxyfumarsäureesters entstehen. Neben letzteren wurden als Nebenprodd. Öle von hohem Kp. erhalten. Wie jetzt gefunden worden ist, sind dies Additionsprodd. aus 2 Mol. Phenol u. 1 Mol. Ester. Das aus Acetylendicarbonsäureester u. Phenol erhaltene Prod. ist as-Diphenoxybernsteinsäureester, $COOC_2H_5 \cdot C(OC_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Eine ähnliche Verb. entsteht auch aus Thiophenol. Die Vff. versuchen, auch die Additionsprodd. zu Benzo-γ-pyron u. seinen Derivaten zu kondensieren. Bei der β-Phenoxyzimmtsäure geht dies nicht, weil Zers. eintritt. Dagegen liefert Phenoxyfumarsäure teilweise Benzo-γ-pyroncarbonsäure.

Digitized by Google

Diese verliert beim Destillieren im Vakuum CO_2 und giebt Benzo-γ-pyron, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ O-CH\end{matrix}$, die noch unbekannte Grundsubstanz des Flavons.

β-o-Methoxyphenoxyzimmtsäureäthylester, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4OCH_3):CH\cdot COOC_2H_5$. Ein Atom Natrium wird in überschüssigem h. Guajakol gelöst und 1 Mol. Phenylpropiolsäureester zugesetzt. Farbloses viskoses Öl von aromatischem Geruch. Kp_{15}. 230—231°. Durch Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge erhält man die freie *β-o-Methoxyphenoxyzimmtsäure*, $C_6H_5C(OC_6H_4OCH_3):CH\cdot COOH$. Farblose Prismen aus verd. A. F. 138° unter Zers.; ll. in A. Silbersalz; wl. weißer Nd. Erhitzt man die S., so geht sie über in *o-Methoxyphenoxystyrol*, $C_6H_5C(OC_6H_4OCH_3):CH_2$. Kp_{15}. 183°. F. 43—44°. — *β-Thiophenylzimmtsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot C(SC_6H_5):CH\cdot COOC_2H_5$, entsteht analog aus Thiophenol (in Toluol-Lsg.), Natrium und Phenylpropiolsäureester. Gelbe Krystalle aus A. F. 95—96°; ll. in Ä. und h. A. — *β-Thiophenylzimmtsäure*, $C_6H_5C(SC_6H_5):CH\cdot COOH$, wird durch einstündiges Kochen mit alkoh. Kalilauge erhalten. Farblose Nadeln aus A. F. 163° unter Zers.; swl. in W. Giebt Ndd. mit Kupfer- und Silberlsgg. Silbersalz, $C_{15}H_{11}O_2SAg$. Beim Erhitzen entsteht *Thiophenylstyrol*, $C_6H_5\cdot C(SC_6H_5):CH_2$. Gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Kp_{14}. 174—175°. D^{28}_{28}. 1,1024. — *Thiophenylfumarsäureäthylester*, $COOC_2H_5\cdot C(SC_6H_5):CH\cdot COOC_2H_5$, entsteht analog aus Thiophenol und Acetylendicarbonsäureester. Kp_{12}. 201—202°. Gelbliches Öl. D^{21}_{21}. 1,1618. Daneben entsteht *as-Dithiophenylbernsteinsäureäthylester*, $COOC_2H_5\cdot C(SC_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$. Kp_{12}. 220—260°. Prismen aus Ä. F. 82—83°. — *as-Diphenoxybernsteinsäureäthylester*, $COOC_2H_5\cdot C(OC_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, entsteht ebenso als Nebenprod. bei der Einw. von Phenol auf Acetylendicarbonsäureester. Gelbes viskoses Öl. Kp_{15}. 232—233°.

Löst man Phenoxyfumarsäure bei gewöhnlicher Temperatur in konz. Schwefelsäure, läßt über Nacht stehen u. gießt in Eiswasser, so erhält man *Benzo-γ-pyroncarbonsäure*, $C_{10}H_6O_4$. Farblose Nadeln aus W. F. 250—251° unter Zers. Silbersalz, $C_{10}H_5O_4Ag\cdot H_2O$. Farblose Nadeln aus h. W. Erhitzt man die S. im Vakuum, so destilliert *Benzo-γ-pyron*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ O-CH\end{matrix}$. Nadeln aus PAe. F. 59°; sll. in A., Ä., Chlf. (J. Chem. Soc. London **77**. 1179—85. Oktober. Cambridge. Gonville and Caius College.) POSNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester*. (Mitbearbeitet von **Früstück**.) Bei der Einw. von freiem Phenylhydrazin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester, $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5$, tritt vorzugsweise eine Spaltung des Esters ein in *Benzylcyanid* und *Oxalsäuremonophenylhydrazidester*, wobei letzterer teilweise weiter in *Oxalyldiphenylhydrazin* verwandelt wird. Ein *Hydrazon des Esters* entstand dabei nur in geringen Mengen, während in Eg.-Lsg. sich nur dieses Hydrazon neben einem *Isomeren* ohne Zers. des Esters bildet. — Salzsaures Hydroxylamin lieferte das entsprechende *Oxim*.

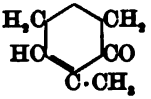
I. Einwirkung von freiem Phenylhydrazin. 6 g des Phenylcyanbrenztraubensäureesters werden, mit 3 g Phenylhydrazin übergossen, so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Gemisch dünnflüssig geworden. Das erstarrte Rk.-Prod. wird nach dem Zerkleinern mit absolutem A. ausgekocht. Der Rückstand, aus Eg. fast weiße Blättchen, F. 265—266° erwies sich als *Oxalyldiphenylhydrazin*, $C_{14}H_{14}O_2N_4$, (s. E. FISCHER, LIEBIG's Ann. **190**. 131), während sich aus dem alkoh. Filtrat zunächst gelb gefärbte prismatische Krystalle, F. 107—108°, von der Zus. eines *Hydrazons des Esters*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$, abscheiden, und beim weiteren Verdunsten der Mutterlaugen noch *Oxalsäuremonophenylhydrazidäthylester*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$, große quadratische Tafeln, F. 118—119° (s. BÜLOW, LIEBIG's Ann. **236**. 197), mittels Phenylhydrazin

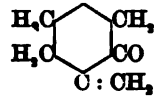
Digitized by Google

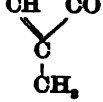
leicht in das Oxalyldiphenylhydrazin überführbar, sowie schliefslich *Benzoyoyanid* erhalten wurden. — II. Einwirkung von Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. Beim kurzen Erhitzen auf direktem Feuer von 1 Mol. des Esters in wenig Eg. gel., mit etwas überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazin scheiden sich beim Erkalten nach einigen Stunden die gelben Krystalle des obigen *Hydrazons*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$, l. in A. und Eg., sll. in Chlf., zl. in W., Ä. und Lg., ab. Auf vorsichtigen Zusatz von W. zu der Eg.-Lsg. scheiden sich alsdann noch schwach gelb gefärbte, zu Bündeln vereinigte Nadeln der gleichen Zus. $C_{18}H_{17}O_2N_3$ ab, die sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 96%ig. A. vollkommen farblos, F. 112—113°, ll. in Chlf., l. in A. und Eg., swl. in W., Ä., erhalten u. von ihrem Isomeren infolge ihrer verschiedenen Krystallform leicht durch Auslesen trennen lassen. — III. Oxim des Esters, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. B. Beim zehnstündigen Erhitzen von 3 g des Esters mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin (2 g) in alkoh. Lsg. am Rückflufskühler und Ausfällen des Oxims mittels W. Aus A. zentimetergrofse Krystalle, F. 119—120°, l. in A. und Eg., swl. in Chlf., Ä., Lg. und W. — Beim Zusammenbringen des in A. gel. Esters mit Cinchonin entsteht ein schön krystallisierendes Salz, aus dem durch SS. der Ester wieder ausgefällt wurde; eine Trennung in optisch-aktive Komponenten gelang nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2592—95. 1/10. [13/8.].) ROTH.

Frédéric Reverdin u. **Pierre Crépieux**, *Über die Chlorierung des m-Acettoluids.* Durch Chlorierung des m-Acettoluids mittels Natriumchlorats u. Salzsäure erhielten die Vff. je nach den angewandten Mengen der Chlorierungsmittel ein Mono-, ein Di- oder ein Trichlorderivat. *Monochloracettoluid*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH\cdot C_2H_3O)^3Cl^6$. B. Zu einer Lsg. von 18 g m-Acettoluid in 60 ccm Eg. setzt man 17 ccm Salzsäure und darauf bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur 5,2 g Natriumchlorat, gelöst in 20 ccm W. Nach 15—20-stündigem Stehen wird das Chloracettoluid durch W. als Öl abgeschieden; in reinem Zustande schmilzt es bei 89°. — *Dichloracettoluid*, $C_6H_2(CH_3)^1(NH\cdot C_2H_3O)^3Cl_2^{4,6}$. B. Wie die Monoverb.; man chloriert mit 35 ccm Salzsäure und 12 g Natriumchlorat. Nadeln. F. 156°. Durch Verseifung mit Salzsäure entsteht *Dichlortoluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^3Cl_2^{4,6}$, welches, aus Lg. krystallisiert, bei 85° schmilzt. — Durch Chlorierung mittels noch gröfserer Mengen Natriumchlorats und Salzsäure wurde ein bei 181° schm. *Trichloracettoluid*, $C_6H(CH_3)(NH\cdot C_2H_3O)Cl_3$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2503—4. 1/10. [7/8.].) PRAGER.

F. W. Semmler, *Über Carvotanaceton, Tanaceton und Terpenon*, $C_{10}H_{16}O$ *(aus Tetrahydrocarvon.)* Vf. begründet an der Hand der einschlägigen Litteratur, dafs dem Carvotanaceton (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 895; C. **94**. I. 897) nur eine der beiden Formeln I. und II. zukommen kann. Diese beiden Formeln stehen zu einander im Verhältnis der Orthoform zur Pseudoform (vgl. S. 93). Die vom Vf. mit Carvotanaceton unternommenen Abbauverss. haben ergeben, dafs Carvotanaceton die Orthoform I. besitzt. Es ist also das zweite Dihydrocarvon. Gemeinsam mit dem Carvon hat das Carvotanaceton den Geruch und die Eigenschaft, mit H_2S eine Verb. zu bilden. Letztere Fähigkeit scheint für die Atomgruppierung III. charakteristisch zu sein.

I. 

II. 

III. 

Der Abbau des Carvotanacetons wurde in der Weise vorgenommen, dafs eine Emulsion von Carvotanaceton, Kp. 228°, D^{20}. 0,9382, in W. mit $KMnO_4$ versetzt wurde. Nach Verbrauch von 6 Atomen O blieb die Farbe des $KMnO_4$ bestehen. Das Reaktionsprod. enthielt keine neutralen Prodd. Dagegen wurden beim Ansäuern

Digitized by Google

aus 10 g Carvotanaceton ca. 8 g eines Gemisches von *Brenztraubensäure*, Kp_{12}. 65°, und *Isopropylbernsteinsäure*, Kp_{12}. 212°, F. 112°, erhalten. Ein Vergleich der Eigenschaften der Carvotancetons mit denen des Carvenons und Dihydrocarvons zeigt, daſs eine doppelte Bindung im Kern neben der CO-Gruppe den Kp. bedeutend mehr erhöht, als wenn die doppelte Bindung in der Seitenkette sitzt. — Die *Schwefelwasserstoffverb. des Carvotanacetons* hat F. 95°. Die Vermutung Wallach's (Liebig's Ann. **279**. 385; C. **94**. II. 472), daſs das aus Thujaöl isolierte, hochsd. Keton mit Carvotanaceton identisch ist, wird hierdurch bestätigt. — Das *Terpenon*, welches v. Baeyer aus Tetrahydrocarvon darstellte, giebt bei der Oxydation eine *Säure* $C_9H_{16}O_4$, welche bei weiterer Oxydation Isopropylbernsteinsäure liefert. Das Terpenon ist daher wahrscheinlich die Pseudoform des Carvotanacetons und hat die Konstitutionsformel II. — Entgegen den Ausführungen von Fromm (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1191; C. **1900** I. 1220) hält Vf. die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 275; C. **1900**. I. 544) für *Tanaceton* festgestellte Konstitutionsformel für die richtigere. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2454—59. 1/10. [2/8]. Greifswald.) Hesse.

Martin Onslow Forster u. **James Hart-Smith**, *Trennung von Neobornylamin und Bornylamin*. Bei der Reduktion von Campheroxim mit Natrium in sd. Amylalkohol entstehen zwei Basen, deren eine, das rechtsdrehende Bornylamin, leicht gereinigt werden kann. Dagegen bietet die Reinigung des isomeren Neobornylamins groſse Schwierigkeiten. Die Vff. suchen nun irgend ein Salz, das die Trennung dieser beiden Verbb. gestattet. Das einzige Derivat, das für die beiden Basen verschiedene Löslichkeit zeigte, war das Dibornyloxamid. Dasselbe ist viel leichter l. als das Neobornylderivat, wodurch letzteres leicht gereinigt werden kann. Die Base wird durch Hydrolyse regeneriert u. zeigt dann F. 184° und $[\alpha]_D$ in A. = — 43,7°, doch gelingt die Reinigung nicht aus Mischungen, welche sehr viel von der rechtsdrehenden Base enthalten.

Folgende Verbb. wurden dargestellt: Salze des *Bornylamins*. Chlorhydrat. $[\alpha]_D$ = + 23,2° in 2%ig. Lsg. in A. und + 21,7° in W. — Bromhydrat. Fällt aus wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Bromkalium. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus h. W.; ll. in A. F. nicht unter 260°. $[\alpha]_D$ in 1%ig. Lsg. in A. = + 20,4°. — Jodhydrat entsteht analog. Lange Prismen aus W. Konz. Lsgg. zers. sich beim Erwärmen. $[\alpha]_D$ = + 16,0° in 3,5%ig. Lsg. in A. — Nitrat. Weiſse Nadeln aus W. F. 240°; ll. in A. $[\alpha]_D$ = + 21,0° in 1,5%ig. Lsg. in A. — Sulfat; wl. in k. W. Weiſse Schuppen. $[\alpha]_D$ = + 21,3° in 2%ig. Lsg. in A. — Benzoat. Lange, weiſse Nadeln aus W. F. 178—179°. $[\alpha]_D$ = + 17,1° in 2%ig. Lsg. in A. — *Campheroximessigsäure*, $C_{10}H_{18}NOCH_2COOH$. Aus 100 g Campheroxim in 500 ccm A. mit 60 g Chloressigsäure und eben soviel Natriumhydrat in wenig W. bei 8-stündigem Kochen; sll. in A.; l. in h. W. Lange Nadeln aus W., Rosetten aus PAe. F. 100 bis 102°. $[\alpha]_D$ = — 5,9° in A. (0,8460 g in 25 ccm). — Natriumsalz, $C_{12}H_{18}O_3NNa \cdot 4H_2O$; sll. in W. und A. Nadeln aus A. $[\alpha]_D$ = — 24,2° (wasserfrei) 2%ige Lsg. in W. und — 13,4° in A. — Bornylaminsalz, $C_{12}H_{19}O_3N \cdot C_{10}H_{19}N$. Kleine Prismen aus Essigester. F. 208° unter Zers. $[\alpha]_D$ = + 3,16° in A. (0,3952 g in 25 ccm). — *Bornyloxamid*, $C_{10}H_{17}NHCO \cdot CONH_2$. Aus 10 g Oxamäthan u. 14,5 g. Bornylamin bei 100° (2 Stdn.). Nadeln aus Essigester. F. 162°; wl. in PAe.; ll. in Chlf. u. h. A.; wl. in W. $[\alpha]_D$ = — 24,1° in 2%ig. Lsg. in A. — *Dibornyloxamid*, $C_{10}H_{17}NHCO \cdot CONH \cdot C_{10}H_{17}$. Aus 15,3 g Bornylamid u. 7,3 g Oxalester beim Kochen (2½ Stdn.) Prismen aus Essigester. F. ca. 140°; unl. in W.; ll. in Chlf. — $[\alpha]_D$ in A. = — 29,6°. — *Dineobornyloxamid* entsteht analog. (Krystalle aus Essigester. F. 185—187°. $[\alpha]_D$ = — 60,7° in 1%ig. Lsg. in A.?) Das aus den Gemischen erhaltene Oxamid wird mit Essigester extrahiert. Der Rückstand liefert *Neobornylamin*. F. 184°. $[\alpha]_D$ = — 43,7° in 4%ig. Lsg. in A., — 27,0° in Bzl. (J. Chem. Soc. London **77**. 1152—59. Oktober. London. Royal College of Science.) Posner.

Digitized by Google

Ferd. Tiemann, *Über Pinolsäure und deren Umwandlungsprodukte.* (Mitbearbeitet und mitgeteilt von **M. Kerschbaum.**) Die aus Pinonsäure von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 409; C. **97**. I. 705) erhaltene Oxysäure, die *Antioxydihydrocampholensäure*, ist, ihrer Abstammung entsprechend, besser als *Pinolsäure* zu bezeichnen. Diese S. hat nicht die ihr früher (l. c.) zugeschriebene Stabilität, sondern spaltet leicht W. ab unter B. von *Pinocampholensäure* und *Pinodihydrocampholenlakton*, welche sich als identisch mit *α-Campholensäure* und *Dihydrocampholenlakton* erwiesen. Hiermit liegt ein glatter Übergang der Glieder der Pinonreihe in solche der Campherreihe vor. — Die Frage, ob bei der Oxydation von Pinon eine optisch-aktive Pinonsäure entsteht, wurde dahin entschieden, daſs die bei der Darst. der festen Pinonsäure entstehende flüssige Pinonsäure (TIEMANN und SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1345; C. **95**. II. 119) eine optisch-aktive Pinolsäure bei der Reduktion liefert, während aus der festen Pinonsäure eine optisch-inaktive Pinolsäure erhalten wird. Beide Pinolsäuren werden bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Pinonsäure zurückverwandelt; die aktive Pinonsäure wurde aber nicht fest erhalten. Beide Pinonsäuren geben ein Semicarbazon von gleichem F.

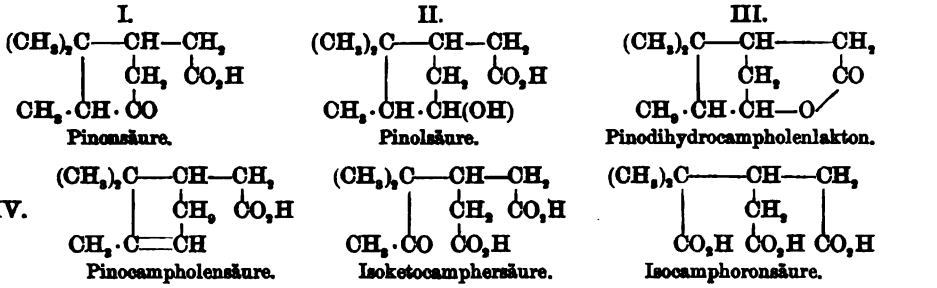
Vf. beschreibt eingehender die Darst. und Reinigung der Pinonsäure in gröſseren Mengen, bei welcher Operation im wesentlichen die von v. BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1912; C. **96**. II. 490) angegebene Vorschrift befolgt wurde. Die nach Entfernung der festen Pinonsäure und der bei der Oxydation entstehenden sonstigen SS. erhaltene *flüssige, aktive Pinonsäure* (I.) zeigte Kp_{21}. 190—195°, optische Drehung: +15 bis +19° (100 mm), und verhielt sich in bezug auf ihre Derivate und den Abbau wie feste Pinonsäure. — *Inaktive Pinolsäure* (II.) entsteht, wenn 8 g feste Pinonsäure, 10 g KOH und 20 g A. 6—7 Stunden auf 185—200° (Rohr) erhitzt werden, farbloses, dickflüssiges Öl, Kp_{20}. 195—205°, erstarrt zu Nadeln, F. 99 bis 100°, ll. in A. und Ä., unl. in Lg. Pb-Salz ist einigermaſsen charakteristisch, l. in h. W., wl. in k. W. — Die durch Oxydation der Pinolsäure mit $KMnO_4$ entstehende Pinonsäure giebt ein Semicarbazon, F. 206—207°. Die Einw. von KOH hat also keine Umlagerung der Pinonsäure bewirkt. — Die *aktive Pinolsäure* wird wie die inaktive S. dargestellt, Nadeln, F. 114—115°, Kp_{25}. 198—200°, eine 33%ige alkoh. Lsg. drehte: −7°; die S. ist wl. in h. W., fast unl. in k. W. Lösen in W. gestattet Trennung von der inaktiven S. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine nicht erstarrende Pinonsäure, welche auch ein Semicarbazon, F. 206—207°, liefert.

Wird krystallinische Pinonsäure mit alkoh. KOH erhitzt und das Reaktionsprod. destilliert, so entsteht unter Wasserabspaltung *Pinocampholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$ (IV.), ölige Fl., Kp_{18}. 140—141°, Kp_{17}. 144—145°, D^{17}. 0,9925, $[n]_D$ = 1,46702, $[\alpha]_D$ = ±0; $KMnO_4$ wird durch die S. sofort entfärbt, sie giebt, mit HJ gekocht, Pinodihydrocampholenlakton; Cu-Salz, Ag-Salz und Pb-Salz sind wl. Ndd. Die Oxydationsverss. mit $KMnO_4$ etc. geben dieselben Abbauprodd. wie mit α-Campholensäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3015; C. **97**. I. 323) erhalten wurden. — Die in entsprechender Weise dargestellte aktive *Pinocampholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, zeigte Kp_{16}. 136—138°, Kp. 248 bis 252°, D^{20}. 0,9897, $[n]_D$ = 1,47096, optische Drehung: −27°45′ (100 mm). Beim Kochen mit HJ entsteht ebenfalls inaktives *Pinodihydrocampholenlakton*, $C_{10}H_{16}O_2$ (III.), farbloses, eigentümlich riechendes Öl, Kp_{12}. 128—130°, Kp_{19}. 137—138°, Kp. 254 bis 257°, D^{18}. 1,014, $[n]_D$ = 1,4640. Das Lakton kann wieder in Pinolsäure übergeführt werden.

Die aus Pinonsäure erhaltenen Pinolsäure, Pinocampholensäure, Pinodihydrocampholenlakton haben also, wie aus obigen Unterss. hervorzugehen scheint, dieselbe Struktur wie die Oxyhydrocampholensäure, die α-Campholensäure u. das Dihydrocampholenlakton, welche ihrerseits wieder in Pinonsäure übergeführt werden können. Legt man die TIEMANN'sche Auffassung über die Konstitution der Isocamphoronsäure, für deren Richtigkeit die von PERKIN (J. Chem. Soc. London **75**. 897; C. **99**.

Digitized by Google

II. 833) versuchte Synthese, sowie der Übergang in Terpenylsäure (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2612; C. **97**. I. 98) sprechen, so ergeben sich für die oben genannten Verbb. folgende Konstitutionsformeln:



Die von v. BAEYER angenommene Konstitutionsformel für Pinonsäure trägt den oben mitgeteilten Thatsachen nicht Rechnung, entspricht aber besser anderen Thatsachen, z. B. dem Übergang der Pinonsäure in Pinsäure. Die Aufklärung der Konstitution des Pinens und der Pinonsäure ist daher noch nicht abgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2661—70. 1/10. [15/8.] Holzminden. Lab. v. HAARMANN u. REIMER.) HESSE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle.* — *Darwiniaöle* wurden von BAKER u. SMITH (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New-South-Wales **33**. [1899] 163) untersucht. — 1. *Öl* aus den Blättern von Darwinia fascicularis Rudge (Ausbeute 0,3 bis 0,5%), D^{16}. 0,915, $[\alpha]_D = +1{,}2°$, enthält 57—65% *Geranylacetat* und außerdem Geraniol. — 2. *Öl* der Blätter von Darwinia taxifolia A. Cunn. (Ausbeute 0,313%), D^{21}. 0,8734, $[\alpha]_D = -6{,}5°$, Kp. hauptsächlich 165—255°, Verseifungszahl ca. 15, enthält l-Pinen und Linalool.

Citronenöl. Die von PARRY (SCHIMMEL & Co, Aprilbericht **1900**; C. **1900**. I. 906) empfohlene Bestimmungsmethode des Citrals mittels Cyanessigsäure ist ungeeignet. Cyanessigsäure giebt in alkal. Lsg. mit Benzaldehyd ein farbloses Kondensationsprod. vom F. 182°, mit Cuminaldehyd ein gelbes u. mit Zimmtaldehyd ebenfalls ein gelbes vom F. 203°.

Limettöl soll nach PARRY (Chemist and Druggist **56**. [1900] 993) *Anthranilsäuremethylester* enthalten.

Süßes Pommeranzenöl enthält ebenfalls nach PARRY (Chemist and Druggist **56**. [1900] 462 u. 722) Anthranilsäuremethylester, sowie *Citral* u. *Linalool*. Verseifungslaugen der hochsd. Anteile des Öles enthielten Buttersäure und eine andere ölige S. — Seitens der Firma wurde ebenfalls eine Unters. des Öles vorgenommen u. zu diesem Zweck aus 43 kg Öl eine von Terpenen und nicht flüchtigem Rückstand befreite Fraktion (= 530 g) verwendet. Aus derselben wurde mit Bisulfitlsg. *n-Decylaldehyd*, $C_{10}H_{20}O$, D^{15}. 0,828, Kp_{755}. 207—209°, abgeschieden. Das vom Aldehyd befreite, verseifte und mit Dampf rektifizierte Öl wurde weiter mit Phtalsäureanhydrid behandelt. In dem nicht veresterten Anteile konnten *d-Linalool*, D^{15}. 0,869, optische Drehung bei 20° + 16° 55′ u. *d-Terpineol*, F. 38—40°, D^{15}. 0,938, optische Drehung bei 25° + 89° 15′ aufgefunden werden. Aus dem sauren Phtalsäureester wurde *Nonylalkohol* (Geruch citronellolartig) abgeschieden. Die Verseifungslaugen enthielten *Caprylsäure*.

Eucalyptusöle. 1. Öl von Eucalyptus bicolor, D. 0,8866, $[\alpha]_D = -21° 50'$, enthält viel Phellandren u. wenig Cineol. — 2. Öl eines als „Red Gum of Tenterfield" bezeichneten Eucalyptusbaumes, D. 0,9144, $[\alpha]_D = -2° 38'$, enthält Cineol u. riecht nach Cuminaldehyd. — BAKER hat wieder einige neue Eucalyptusarten beschrieben

Digitized by Google

(Proceed. of the Linnean Soc. of New-South-Wales **1899**. 596): 1. Öl von Eucalyptus oreades R. T. B. (1,16% Ausbeute aus frischen Blättern), D^{15}. 0,8869, $[\alpha]_D = -25,6°$, enthält kein Cineol, sondern viel Phellandren und etwas Eudesmol. — 2. Öl von Eucalyptus maculosa R. T. B. (Ausbeute aus frischen Blättern 1,06%), D^{15}. 0,9075, $[\alpha]_D = +3,31°$, Cineolgehalt 45%, wenig d-Pinen.

Kämpferiaöl, aus der Wurzel von Kämpferia Galanga L. dargestellt und von P. VAN ROMBURGH unters. Die mit Wasserdampf schwer flüchtigen, in W. untersinkenden Ölanteile erstarren teilweise krystallinisch und enthalten *p-Methoxyzimmtsäureäthylester*, $C_6H_4(OCH_3)CH:CH\cdot COOC_2H_5$. Im Öl ist ferner ein Terpen und wahrscheinlich ein Sesquiterpen enthalten. — *Lavendelöl.* Aus den Verseifungslaugen der höher sd. Anteile konnte *Cumarin* isoliert werden.

Linaloeöl. Die höher sd., spez. schweren Fraktionen des verseiften Öles bestehen hauptsächlich aus 1/3 *Geraniol* (mittels Phtalsäureanhydrid abgeschieden) u. 2/3 *festem Terpineol* vom F. 35°, $[\alpha]_D^{20} = +29° 45'$.

Sadebaumöl. Die niedrig sd. Fraktionen enthalten *Diacetyl.* (Geschäftsbericht. Oktober **1900**.) v. SODEN.

J. Walther, *Carvonbestimmung in ätherischen Ölen.* Analog der Wertbestimmung des Citrals im Citronenöl (Pharm. Centr.-H. **40**. 621; C. **99**. II. 942) hat Vf. auch für das Carvon eine ähnliche Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Ausführung: 2—5 g carvonhaltiges Öl werden mit ca. 10 g einer frisch dargestellten wss. Hydroxylaminchlorhydratlsg. (2 : 3) versetzt und, nach weiterem Zusatz von 25 ccm aldehydfreiem A. und 2 g $NaHCO_3$ am Rückflufskühler 1/2 Stunde lang gelinde gekocht. Der abgekühlten Fl. werden 6 ccm HCl (D. 1,12) zugesetzt, auf 500 ccm aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt, filtriert und in 25—50 ccm des Filtrats das unverbrauchte Hydroxylamin, wie beim Citronenöl (l. c.) beschrieben, zurücktitriert. Die Titrationslauge mufs durch Baryt von CO_2 befreit sein. — Die Resultate sind befriedigend. Es wurden gefunden: in Kümmelöl von D^{18}. 0,913 = 52 1/2%, von D^{19}. 0,907 = 48 1/2%, von D^{15}. 0,893 = 10%; in Krauseminzöl von D^{18}. 0,932 = 51%, von D^{20}. 0,887 = 16%. — (Pharm. Centr.-H. **41**. 613—16. 11/10. Petersburg. Lab. d. Russ. pharm. Handelsges.) v. SODEN.

A. Tschirch u. Ed. Brüning, *Untersuchungen über die Sekrete.* 33. *Über den Harzbalsam von Abies canadensis (Canadabalsam).* — Der Canadabalsam, welcher nach derselben Methode untersucht wurde, die TSCHIRCH u. WEIGEL (S. 861) beim Lärchenterpentin angewandt hatten, zeigte eine Säurezahl von 82—86, eine k. Verseifungszahl von 93,6 u. eine ca. doppelt so hohe h. Verseifungszahl. — Bestandteile des Canadabalsams: Freie Harzsäuren: *Canadinsäure*, ca. 13%, mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. extrahiert. *Canadolsäure*, 0,3%, *α-* und *β-Canadinolsäure*, 48—50%, wurden nach Entfernung der Canadinsäure mit 1%ig. Sodalsg. ausgezogen. — Sodaunlösliche Bestandteile: Ätherisches Öl, 23—24%, Kp. ca. 160—170°. *Canadoresen*, 11—12%. Spuren von Bernsteinsäure, Bitterstoff u. Verunreinigungen zusammen 1—2%.

Canadinsäure, $C_{19}H_{34}O_3$ (?), amorph, F. 135—136°, löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Giebt folgende Cholesterinrkk.: LIEBERMANN's Rk.: rot, violett, blau, hellbraun, gelbgrün. SALKOWSKI-HESSE's Rk.: Chlf. farblos. MACH's Rk.: violett, olivgrün. TSCHUGRÄFF's Rk. (Z. f. angew. Ch. **1900**. Nr. 25: Versetzt man Cholesterin, in Eg. gel., mit überschüssigem Acetylchlorid u. etwas Chlorzink u. erwärmt dann 5 Minuten, so färbt die Fl. sich rot oder rosa mit grünlichgelber, eosinartiger Fluoreszenz. Diese Rk. ist ein gutes Unterscheidungsmittel zwischen Harzsäuren und Resenen): wie Cholesterin. Säurezahl 192. Verseifungszahl: keine. — *Canadolsäure*, $C_{19}H_{32}O_3$ (?), sehr ähnlich der Abietinsäure, weifse Krystalle, F. 143—145°, l. in den üblichen Lösungsmitteln. Giebt mit alkoh. Bleiacetatlsg. ein in A. l. Bleisalz

Digitized by Google

(Trennung von α-Canadinolsäure). Cholesterinrkk. sind kaum verschieden von denen der Canadinsäure. Säurezahl 192, k. Verseifungszahl 248, h. Verseifungszahl 328. — *α- u. β-Canadinolsäure.* Beide SS. sind amorph, zeigen die gleichen Eigenschaften und unterscheiden sich nur durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bleisalze in A. (α-Säure wird durch alkoh. Bleiacetatlsg. gefällt, β-Säure nicht.) Zus. $C_{19}H_{30}O_2$ (?). F. ca. 95°, l. in den üblichen Lösungsmitteln. Cholesterinrkk. ähnlich denen der Canadinsäure. Säurezahl 200, Verseifungszahl 0. — *Canadoresen*, $C_{31}H_{40}O$, bildet ein indifferentes Harz vom F. 170°, ll. in Ä., sl. in Bzl., Chlf., CS_2. Giebt keine TSCHUGRÄFF'sche Rk. (Arch. der Pharm. **238**. 487—504. 26/9. [18/7.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Francis E. Francis, *Isomere Dibenzylketone, Benzalaniline und Desoxybenzoylbenzalaniline. II. Teil.* Vf. hat früher (J. Chem. Soc. London **75**. 865; C. **99**. II. 664) je drei isomere Additionsprodd. von Benzalanilin mit Dibenzylketon und Desoxybenzoin beschrieben, er untersucht diese Verbb. jetzt weiter. Der F. des *α-Dibenzylketonbenzalanilins* wurde durch weitere Reinigung bis zu 168° erhöht. Es bildet in Toluollsg. und trockenem Salzsäuregas ein Chlorhydrat, $C_{28}H_{25}ON \cdot HCl$. Krystallinisches Pulver vom F. 155°. Dissociiert mit k. A. und liefert ein Gemisch von α- und γ-Base. — *β-Dibenzylketonbenzalanilin* kann aufser durch Piperidin auch durch Phenylhydrazin aus der α-Form erhalten werden. Das Chlorhydrat entsteht analog. Krystallinisches Pulver vom F. 162°, dissociiert mit W. und giebt wahrscheinlich α-Base. — *γ-Dibenzylketonbenzalanilin* liefert ein Chlorhydrat v. F. 161°, das wahrscheinlich mit dem der β-Form identisch ist. — Das *α-Desoxybenzoinbenzalanilin* liefert ein Chlorhydrat, $4C_{27}H_{23}ON \cdot 3HCl$, das in farblosen Nadeln aus PAe. krystallisiert. F. 104°. Löst man das Salz in Chlf. u. sättigt mit Salzsäuregas, so entstehen farblose Rhomboëder vom F. 124°, aber von gleicher Zus. Das Chlorhydrat dissociiert mit A. analog dem oben beschriebenen des α-Dibenzylketonbenzalanilins. — *β-Desoxybenzoinbenzalanilin* geht durch Erhitzen in die α-Modifikation über. Das Chlorhydrat $4C_{27}H_{23}ON \cdot 3HCl$ schm. bei 122,5° und dissociiert mit W. — *γ-Desoxybenzoinbenzalanilin* bildet ein Chlorhydrat, das mit dem der β-Form identisch zu sein scheint und auch mit W. β-Base liefert. (J. Chem. Soc. London **77**. 1191—96. Oktober.) POSNER.

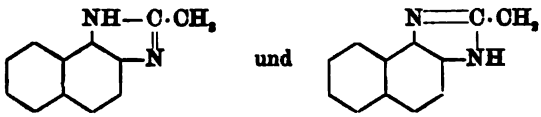
Pietro Bartolotti, *Derivate des Benzophenons.* (Fünfte Mitteilung.) Vgl. Gaz. chim. ital. **28**. II. 283; C. **98**. II. 978. *Benzoylbenzo-m-kresol. Benzoyl-m-kresol*, aus m-Kresolnatrium und Benzoylchlorid, aus A. weifse Krystalle, F. 56°, liefert beim einstündigen Erhitzen mit Benzoylchlorid und Chlorzink im Paraffinbade auf 130° das *Benzoylbenzo-m-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(OC_7H_5O)^{1,3}$, aus Alkohol weifse Krystalle, F. 104—105°, l. in den gewöhnlichen Solvenzien, unl. in NaOH. Durch alkoh. NaOH wird es zum *Benzo-m-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)^{1,3}$, aus einem Gemisch von Bzl. + PAe. feine, farblose Krystalle, F. 128°, in NaOH l. mit gelber Farbe, l. in den üblichen Solvenzien, verseift. Die letztere Verb., in ihr Benzoylderivat, F. 104—105°, nach der BAUMANN'schen Methode überführbar, giebt beim vierstündigen Kochen von 2 g derselben mit 8 g Acetanhydrid und 1,5 g geschm. Natriumacetat das *Acetylbenzo-m-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(O \cdot C_2H_3O)^{1,3}$, fast farblose Fl., unl. in NaOH, und beim fünfstündigen Erhitzen von 5 g derselben in einer Lsg. von 2,5 g geschm. KOH in 12 ccm CH_3OH mit 4 g CH_3J das *Methylbenzo-m-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(OCH_3)^{1,3}$, dichte, farblose Fl., unl. in NaOH. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 224—29. 1/10. [Mai.] Melfi. Techn. Inst. Allgem. chem. Lab.) ROTH.

Pietro Bartolotti, *Derivate des Benzophenons.* (Sechste Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Ref.) *Benzoyl-o-kresol*, aus o-Kresolnatrium und Benzoylchlorid, Fl., giebt in gleicher Weise wie die entsprechende m-Verb. bei der Behandlung mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Chlorzink das *Benzoylbenzo-o-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)$-

Digitized by Google

$(O \cdot C_7H_5O)^{1,2}$, aus A. weiße Krystalle, F. 99,5°, unl. in NaOH, l. in den üblichen Solvenzien, das sich durch alkoh. NaOH zum *Benzo-o-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot (OH)^{1,2}$, aus A. weiße Krystalle, F. 172—172,5°, l. in NaOH und den gewöhnlichen Solvenzien, verseifen läßt. Letztere Verb. liefert mit Benzoylchlorid obiges Benzoylderivat, F. 99,5°, mit Acetanhydrid u. Natriumacetat das *Acetylbenzo-o-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(O \cdot C_2H_3O)^{1,2}$, dichte Fl., l. in den üblichen Solvenzien, unl. in NaOH, sowie mit Jodmethyl, KOH und Methylalkohol das *Methylbenzo-o-kresol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(OCH_3)^{1,2}$, weiße, glänzende Krystalle, F. 80,5°. Letztere Verb. ist bereits auf anderem Wege von KOENIGS und CARL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3897) erhalten und beschrieben worden. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 229—34. 1/10. [Juni.] Melfi. Techn. Inst. Allgem. chem. Lab.) ROTH.

Raphael Meldola und **Lewis Eynon**, *Amidoamidine der Naphtalinreihe. (Dritte Mitteilung über Anhydrobasen.)* Beim Studium der Azoderivate des Äthenyltriamidonaphtalins wurde merkwürdigerweise gefunden, daß das *Äthenyltriaminonaphtalin* von MARKFELDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1174; C. **98**. II. 109) und das frühere von MELDOLA u. STREATFEILD (J. Chem. Soc. London **51**. 691; C. **87**. 1355) nicht identische, sondern isomere Phenylazoderivate liefern. Es hat sich bei näherer Unters. gezeigt, daß auch die beiden zu Grunde liegenden Basen, nicht wie MARKFELDT annimmt, identisch, sondern isomer sind. Da beide sich von demselben Dinitroacetnaphtalid ableiten, kann die Isomerie nur durch die Verschiedenheit des Reduktionsmittels verursacht sein, u. zwar zeigen Zinn u. Eisen verschiedene Reduktionswirkung. Wahrscheinlich haben die beiden Verbb. die Konstitutionen:



Äthenyltriaminonaphtalin (MARKFELDT). Wenig gefärbte Nadeln vom F. 84 bis 85°. Enthält 2 Mol. H_2O. Wasserfrei sintert es bei 128° u. schm. bei 135°. Giebt einen Nd. mit ammoniakalischer Silberlsg. und hat deutlicher basischen Charakter, als das Isomere. Chlorhydrate. Dichlorhydrat, $C_{12}H_{11}N_3 \cdot 2HCl \cdot H_2O$. Gelbliche Nadeln. Bei 150—160° entweicht das W. und 1 Mol. HCl, und es hinterbleibt das Monochlorhydrat, $C_{12}H_{11}N_3 \cdot HCl \cdot (H_2O)$. Kleine Nadeln aus W. F. 282°. Die isomere Base bildet die Chlorhydrate $C_{12}H_{11}N_3 \cdot 2HCl + {}^1/_2 + 1{}^1/_2$ u. + 2 Mol. H_2O (loc. cit.). — Sulfat, $C_{12}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Nadeln aus W., leichter löl. als das isomere Salz. Verliert beim Erhitzen sein W., während das isomere Salz bei 220° noch ${}^1/_2$ Mol. zurückhält. — Nitrat, $C_{12}H_{11}N_3 \cdot HNO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$. Nadeln aus W. — Pikrat, $C_{12}H_{11}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, rundliche Nadeln. F. 228—236°. Die isomere Base bildet kein einheitliches Salz. Das *Acetylderivat* der MARKFELDT'schen Base (l. c.) ist nicht l. in wss. Alkali. Es bildet die Salze: Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}ON_3 \cdot HCl \cdot H_2O$. Silberglänzende Nadeln. Verliert bei 165° einen Teil des Wassers. — Pikrat, $C_{14}H_{13}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus alkoh. Lsg. F. 287° unter Zers. Das *Acetylderivat* der isomeren Base $C_{14}H_{13}ON_3 \cdot H_2O$ konnte nicht ganz rein erhalten werden. Weiße Blättchen. F. ca. 281—284°. Zeigt deutlich saure Eigenschaften. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}ON_3 \cdot HCl \cdot H_2O$. Weiße Nadeln. Verliert bei 180° kein W. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. — *Benzoylderivat* der MARKFELDT'schen Base. Nadeln aus A. F. 278—280° unter Zers., unl. in wss. Alkali. *N-Methylacetylderivat* (MARKFELDT), $C_{15}H_{15}ON_3 \cdot H_2O$. Aus dem Silbersalz der Acetylverb. beim Erwärmen mit Jodmethyl in Methylalkohol. Rosetten aus verd. A. F. 256° unter Zers. *Phenylazoverbindung*, $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_{10}H_4(NH_2)\langle {}^{NH}_{N{=}}\rangle C \cdot CH_3 \cdot C_{18}H_{15}N_5 \cdot H_2O$ (MARKFELDT). Aus der Base mit Diazobenzolchlorid bei Ggw. von Natrium-

Digitized by Google

acetat. Rote Nadeln aus A. F. 220—221°; ll. in A., Toluol und Chlf. Verliert durch Erhitzen oder Umkrystallisieren aus A. das W. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(NH \cdot C_2H_2O) < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3 \cdot C_2H_6O$. Längliche, orangefarbige Tafeln aus A. Verlieren bei 150° den Krystallalkohol. F. 253—254° unter Zers. Mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lsg. entsteht eine Hydrazoverb. vom F. 245—250°. Die *Phenylazoverbindung* der isomeren Base ist schon teilweise beschrieben worden (Meldola, Phillips, J. Chem. Soc. London **75**. 1016; C. **99**. II. 1054). Krystallisiert aus Amylalkohol oder Anilin + Toluol mit 1 Mol. W. Das W. entweicht schwerer, als bei der oben beschriebenen Verb., die auch in allen Solvenzien leichter l. ist. Dunkelviolette, bronzeglänzende Nadeln aus Anilin. F. 257—260° unter Zers. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}N_5 \cdot HCl \cdot H_2O$. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{17}ON_5 \cdot C_2H_6O$. Braune Schuppen aus A. Der A. läfst sich ohne Zers. nicht völlig austreiben. p-Nitrodiazobenzolchlorid liefert analoge Verbb., die sich aber nicht umkrystallisieren lassen. (J. Chem. Soc. London **77**. 1159—72. Oktober. Finsbury. Technical College.) Posner.

Gilbert Thomas Morgan, *Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Derivate des β-Naphtylamins*. Wenn man Äthyl-β-naphtylamin in Eg.-Lsg. mit Benzaldehyd versetzt, entsteht eine Verb., die aus 3 Mol. des Aldehyds und 2 Mol. Base durch Austritt von 1 Mol. W. entstanden sein mufs. Wahrscheinlich hat dieselbe die Formel $C_6H_5CH[O \cdot CH(C_6H_5) \cdot NC_2H_5 \cdot C_{10}H_7]_2$. Ein Phenyldinaphtylmethan konnte nicht erhalten werden. Vf. verfolgt ferner die Farbveränderungen durch Einführung der Azomethingruppe —CH=N— im Verhältnis zur Azogruppe —N=N— u. durch Eintritt von Substituenten in den aromatischen Kernen.

Läfst man Äthyl-β-naphtylamin in Eg.-Lsg. mit der gleichen Menge Benzaldehyd 24 Stdn. stehen, so erhält man die *Verbindung* $C_{45}H_{43}O_2N_3$ (siehe oben). Farblose, prismatische Nadeln oder Blättchen aus A. oder Essigester, F. 148°. *p-Nitrobenzolazoäthyl-β-naphtylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4N=N \cdot C_{10}H_6NHC_2H_5$, entsteht aus Äthyl-β-naphtylamin in Eg.-Lsg. und diazotiertem p-Nitranilin bei Ggw. von Natriumacetat. Grüne Nadeln aus A., F. 162—163°. Analog der obenbeschriebenen Anhydroverb. entsteht aus 1-Brom-2-naphtylamin u. Benzaldehyd *Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin*, $C_{10}H_6BrN=CHC_6H_5$. Gelbe Prismen aus PAe., F. 93—94°. Das Hydrocyanid, $C_{10}H_6BrNHCH(CN) \cdot C_6H_5$, bildet farblose Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 92°. *Cuminyliden-1-brom-2-naphtylamin* bildet schwefelgelbe Nadeln vom F. 100—101°, das Hydrocyanid, $C_{21}H_{19}N_2Br$, farblose Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 120°. *p-Hydroxybenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*, $C_{17}H_{12}ONBr$, krystallisiert aus Chlf. in blafsgelben Blättchen vom F. 189—190°, sein Hydrocyanid aus Bzl. in farblosen, rhombischen Platten vom F. 143—144° unter Zers. *o-Hydroxybenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*. Orangegelbe Blättchen aus Bzl. + PAe. oder Prismen aus A., F. 144°. Hydrocyanid. Farblose Blättchen aus Bzl., F. 152°. *p-Methoxybenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*. Blafsgelbe Blättchen aus Bzl., F. 107°. Hydrocyanid, $C_{19}H_{15}ON_2Br$. Weifse Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 150—151°. *Cinnamyliden-1-brom-2-naphtylamin*, $C_{10}H_6BrN : CH \cdot CH : CHC_6H_5$. Goldgelbe Nadeln, F. 126°. Hydrocyanid. Weifse Blättchen aus Bzl., F. 142—143°. *Benzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{17}H_{12}NCl$. Hellgelbe Blättchen aus PAe., F. 98—99°. Hydrocyanid. Schuppen vom F. 76—77°. *Cuminyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{20}H_{18}NCl$. Braungelbe Blättchen aus PAe., F. 85°. Hydrocyanid. Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 117°. *Cinnamyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{19}H_{14}NCl$. Goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 133—134°. Hydrocyanid. Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 155—156°. *p-Hydroxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*. Hellgelbe Blättchen, F. 191°. Hydrocyanid. Farblose, rhombische Platten aus Bzl., F. 151—152°. *p-Methoxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{18}H_{15}$·

Digitized by Google

ONCl. Gelbe Blättchen aus Bzl., F. 116—117°. Hydrocyanid. Weifse Nadeln, F. 132°. *o-Hydroxbenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin.* Orangegelbe Blättchen aus Bzl. oder Prismen aus A., F. 152—153°. Hydrocyanid. Weifse Blättchen, F. 148°. *o-Nitrobenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$. Goldgelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 137—138°. *p-Nitrobenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*, F. 154—155°. *o-Nitrobenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$. Goldgelbe Nadeln, F. 142°. *p-Nitrobenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin.* Goldgelbe Platten, F. 151°. Die letzten vier Verbb. bilden keine Hydrocyanide. (J. Chem. Soc. London **77**. 1210—19. Okt. London. Royal College of Science.) POSNER.

Walter Borsche, *Die Konstitution der Metapurpursäure.* Cyankalium wirkt, wie bereits bekannt ist, auf aromatische Dinitroverbb. nur dann ein, wenn die Nitrogruppen in m-Stellung zu einander stehen; so erhielt LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**. 205) aus m-Dinitrobenzol das o-Oxy-o'-nitrobenzonitril. Das Verhalten des *2,4-Dinitrophenols* gegen KCN ist ebenfalls schon mehrfach studiert worden, doch konnte bisher weder die Konstitution, noch selbst die Zus. des sich hierbei bildenden metapurpursauren Kaliums als festgestellt gelten. Die Analysenresultate des Vf.'s lassen die *Metapurpursäure* als ein *Nitrosonitrooxybenzonitril*, $(NO)(NO_2)(OH)C_6H_2 \cdot CN$, erscheinen, wenn sie auch die Formel eines um H_2 reicheren *Hydroxylaminonitrooxybenzonitrils*, $(HO \cdot NH)(NO_2)(OH)C_6H_2 \cdot CN$, nicht ganz ausschliefsen. Verss., die freie S. zu erhalten, blieben erfolglos, weil dieselbe sofort unter lebhafter Entw. von Stickoxyden verharzte, ebensowenig gelang es, durch Reduktion des Salzes zu charakterisierbaren Prodd. zu gelangen; dagegen führte die Oxydation leicht zu einem gut krystallisierten Dinitrooxybenzonitril. — Die *Isopurpursäure* (aus Pikrinsäure und Cyankalium) haben NIETZKI und PETRI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1788; C. **1900**. II. 182) neuerdings als ein Dinitrodicyanoxynitrosobenzol, $(NO_2)_2(CN)_2(HO)C_6 \cdot NO$, angesprochen; da diese S. jedoch, gleich dem β-Phenylhydroxylamin, von N_2O_2 in eine beständige zweibasische S., welche sich wie ein Nitrosamin verhält, übergeführt wird, so vermutet der Vf., dafs in ihr ebenfalls ein Phenylhydroxylaminderivat vorliegen dürfte. — *Darstellung des Kaliummetapurpurats (Nitrosonitrooxybenzonitrilkaliums)*, $C_7H_2O_4N_3K + 2H_2O$ (?). Ein Gemisch von 24 g 2,4-Dinitrophenol und 30 g gepulvertem KCN wird mit 40 ccm W. unter gutem Rühren erwärmt, bis sich die Fl. dunkelrot gefärbt hat; die Rk. tritt dann unter lebhafter Entw. von NH_3 ein und mufs durch Zufügen von 60 ccm W., sowie zeitweiliges Einstellen des Gefäfses in k. W. gemäfsigt werden. Der beim Abkühlen entstandene Brei wird mit wenig W. gewaschen und durch Umkrystallisieren aus 1%iger KCN-Lsg. gereinigt. Ausbeute 20 g. Glänzende, dunkelrote Krystalle; zll. in W., Eg.; swl. in A., Aceton. Die anfangs schön blaustichig rote Eg.-Lsg. färbt sich bald schmutzigbraun und zers. sich; die gelbstichig rote, wss. Lsg. zers. sich beim Erwärmen ebenfalls; ein Zusatz von verd. Schwefelsäure bewirkt Entw. von Stickoxyden und Abscheidung von Harz, während sich in der Lsg. Dinitrooxybenzonitril findet. Das trockene, metapurpursaure K färbt sich oberhalb 100° dunkelbraun und verpufft bei höherer Temperatur heftig; auch beim Befeuchten der Krystalle mit konz. Schwefelsäure tritt explosionsartiger Zerfall ein. — Zur Überführung in das *Dinitrooxybenzonitril*, $(NO_2)_2(HO)C_6H_2 \cdot CN$, trägt man das fein gepulverte Kaliummetapurpurat langsam in Salpetersäure der D. 1,25 ein. Büschel flacher, gelblicher Nadeln aus Salpetersäure der D. 1,1; F. 125—126°; in W. mit intensiv gelber Farbe, in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösl. — Das K-Salz, $C_7H_2O_5N_3K + 2H_2O$, erhält man am besten durch Suspendieren von 5 g metapurpursaurem K in 400 ccm W., Zufügen von 2,2 g Na-Nitrit, Abkühlen auf 3°, langsames Eintropfen von 25 ccm 10%iger Essigsäure und 12-stünd. Stehenlassen der Mischung im Eisschrank. Gelbe Nadeln aus W., die beim Erhitzen lebhaft verpuffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2718 bis 2723. 1/10. [5/7.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Digitized by Google

A. Michaëlis und **H. Behn**, *Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor- und 5-brompyrazol.* (Vgl. MICHAËLIS und PASTERNACK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2398; C. **99**. II. 753.) Das *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, Kp. 272° (Quecksilbersäule ganz im Dampf), entsteht selbst beim einfachen Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon oder Antipyrin mit $POCl_3$ am Steigrohr. Glatter als in wss. Lsg. (l. c.) gelingt die Überführung des Chlormethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols (Antipyrinchlorids) und ebenso die des entsprechenden Jodmethylats in Antipyrin in alkoholischer Lsg. Die Umlagerung des betreffenden Ammoniumhydroxyds erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$C_{10}H_9ClN_2(CH_3OH) = C_{11}H_{12}N_2O + HCl,$$
$$C_{10}H_9ClN_2(CH_3OH) + HCl = C_{10}H_9N_2Cl(CH_3 \cdot Cl) + H_2O,$$

d. h. der beim Eindampfen des Ammoniumhydroxyds gewonnene Rückstand hat die Zus. des salzsauren Antipyrins, besteht aber aus gleichen Molekülen Antipyrin und Antipyrinchlorid, die sich durch sd. Toluol, worin nur das Antipyrin l., leicht trennen lassen. — Beim vorsichtigen Eintragen des Phenylmethylchlorpyrazols (5 g) in rauchende Salpetersäure (25 g) scheidet sich beim Eingießen des einige Minuten sich selbst überlassenen Reaktionsprod. in viel k. W. eine gelbliche, voluminöse M. ab, die aus einem Gemisch von Mono- und Dinitroprodd. besteht. Bei der Behandlung dieses gewaschenen und getrockneten Gemisches mit k. konz. HCl geht das *1-Mononitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_{10}H_8N_3O_2Cl$, in Lsg., das, von der Dinitroverb. abfiltriert, durch Umkrystallisieren aus verd. A. leicht rein erhalten werden konnte. Lange, dünne, weiße Nadeln, die trocken eine weiße, verfilzte M. darstellen, F. 101°, wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl. u. konz. HCl. Ausschließlich dieses Mononitroprod., ohne B. höher nitrierter Körper, entsteht beim Eintragen einer Mischung von 1 Mol.-Gew. konz. HNO_3 mit der doppelten Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 in eine Lsg. von 1 Mol.-Gew. des Chlorpyrazols in der zehnfachen Menge konz. H_2SO_4. Seine Konstitution (Formel I.) ergiebt sich daraus, daß bei der Einw. von überschüssigem Brom auf seine äth. Lsg. das *1-Nitrophenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol*, $C_{10}H_7N_3O_2ClBr$ (Formel II.), aus A. feine, weiße Nadeln, F. 152,5°, l. in A. und in Ä., wl. in w. konz. HCl, entsteht, das auch bei der Nitrierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols in schwefelsaurer Lsg. erhalten wurde. Im Gegensatz zum Antipyrin tritt also hier die Nitrogruppe immer in den Benzolkern. — Die Stellung dieser Nitrogruppe zum Pyrazolkern ließ sich nicht durch direkte Überführung der Nitroverb. über die Amidoverb. in das betreffende Bromphenylmethylchlorpyrazol erweisen, da dabei nicht ein einheitliches Prod. von konstantem F. erhalten werden konnte. Vff. stellten daher alle drei Nitrophenylmethylchlorpyrazole synthetisch dar. *1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_6H_4(NO_2)[N_2C_3H(CH_3)Cl]^{1,3}$. B. Durch Einw. von 2 Mol. $POCl_3$ bei 150° auf das entsprechende *Pyrazolon*, $C_{10}H_9N_3O_3$, gelbes Pulver, F. 185°, fast unl. in W. und in Ä., swl. in A., l. in Eg. und in wss. Alkali. Letzteres entsteht aus dem betreffenden *Hydrazon*, F. 117—118° (s. BISCHLER und BRODSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2814) durch Erhitzen auf 140—150° im Ölbade. Das m-Nitrophenylmethylchlorpyrazol, aus A. weiße, feine Nadeln, F. 103°, lieferte beim Bromieren in äth. Lsg. ein *Monobromprodukt*, $C_{10}H_7N_3O_2ClBr$, weiße Nadeln, F. 170°. — *1-o-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_6H_4(NO_2)[N_2C_3H(CH_3)Cl]^{1,2}$. B. Durch Einw. von $POCl_3$ auf das *Pyrazolon*, $C_{10}H_9N_3O_3$, hübsche, orangefarbene Nadeln, F. 51°, das direkt beim Erhitzen von 1 Mol. o-Nitrophenylhydrazin mit 1 Mol. Acetessigester im Wasserbade entsteht. Das o-Chlorpyrazol, feine, weiße Nadeln, F. 105,5°, giebt ein *Monobromprodukt*, $C_{10}H_7N_3O_2ClBr$, derbe, weiße Nadeln, F. 123°. — *1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_6H_4(NO_2)[N_2C_3H(CH_3)Cl]^{1,4}$. B. Aus dem entsprechenden Pyrazolon (s. ALTSCHUL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1853). Feine, weiße Nadeln, F. 101°. Liefert

Digitized by Google

beim Bromieren eine *Monobromverbindung*, $C_{10}H_7N_3O_2ClBr$, F. 152,5°. Demgemäfs war beim Nitrieren des Phenylmethylchlorpyrazols die p-Nitroverb. entstanden. — Beim sechsstündigen Erhitzen des p-Nitrophenylmethylchlorpyrazols mit überschüssigem CH_3J auf 125° bildet sich ein *Jodmethylat*, $C_{11}H_{11}O_2N_3J_2$ (Formel III.), unter Anlagerung von CH_3J und gleichzeitiger Substitution von Chlor durch Jod. Aus A. und W. glänzende, gelbe Blättchen, F. 229° unter Zers., swl. in A. u. W., ll. in Chlf. Aus dieser Verb. durch KOH oder Ag_2O ein im Benzolkern

I.

II.

III.

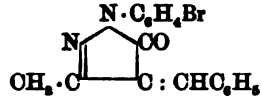
IV.

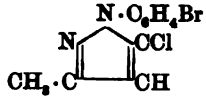
nitriertes Antipyrin (s. die folgenden Reff.) zu erhalten, gelang bisher nicht. — *1-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_{10}H_7N_4O_4Cl$ (IV.), in der oben beschriebenen Weise erhalten, wird durch Ausziehen mit w. A. und Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt. Kurze, schwach gelbliche, glänzende Nadeln, F. 181°. Das entsprechende *Diamidophenylmethylchlorpyrazol* liefert mit HNO_2 einen dem Bismarckbraun ähnlichen Farbstoff, mit p-Phenylendiamin ein intensives, beim Kochen in Toluylenrot übergehendes Toluylenblau. Danach stehen die beiden Nitrogruppen zu einander in m-, zum Pyrazolring in p- und o-Stellung. *1-p-Amidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_6H_4(NH_2)[N_2C_3H(CH_3)Cl]^{1,4} + H_2O$. B. Aus der betreffenden Nitroverb. durch Reduktion mit Schwefelammonium oder glatter mit Zinn und Salzsäure. Aus A. weifse, glänzende Tafeln, bei 62° zusammensinternd, bei 76—78° schm., wl. in W., ll. in A., Ä. und verd. SS. Beim Trocknen im Exsikkator sintern sie zu einer unscheinbaren, glasartigen M. zusammen. *1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_6H_4(NH\cdot COCH_3)[N_2C_3H(CH_3)Cl]^{1,4} + 2H_2O$. B. Beim kurzen Kochen einer Lsg. des betreffenden Amins in Acetanhydrid und Fällen mit W. Aus Ä. weifser, krystallinischer Körper, der, bei 80—85° 2 Mol. W. verlierend, eine glasartige M. hinterläfst. Liefert beim vierstündigen Erhitzen mit überschüssigem CH_3J auf 110° ein *Jodmethylat*, $C_{12}H_{15}N_3OClJ$, aus A. + Ä. farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 171°, die sich nicht in ein Antipyrinderivat überführen liefsen. *1-p-Oxyphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_6H_4(OH)[N_2C_3H(CH_3)Cl]^{1,4}$. B. In die saure Lsg. des Amins wird bei einer Temperatur unter 0° genau die berechnete Menge $NaNO_2$, in W. gel., langsam hinzugefügt, nach einer halben Stunde Luft zur Entfernung der überschüssigen HNO_2 hindurchgesogen, mit NaOH übersättigt, abfiltriert u. das Filtrat mit HCl neutralisiert. Aus A. gelbe, glänzende Blättchen, F. 145,5°, wl. in W., ll. in organischen Solvenzien, in NH_3 u. in Alkalien u. Alkalicarbonaten. — *1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazol*, $C_6H_5\cdot N_2C_3H(CH_3)Br$. B. Aus Phenylmethylpyrazolon (1 Mol.) durch zwölfstündiges Erhitzen mit Phosphoroxybromid (1½ Mol.) im Einschmelzrohr auf 125° oder durch zehnstündiges Erhitzen mit Phosphortribromid auf 140—150°. Ferner aus dem Phenylmethylchlorpyrazol durch zehnstündiges Erhitzen mit überschüssigem Bromäthyl auf 150°. Farblose, ölige Fl., D^0. 1,4408, Kp_{15}. 153°, Kp. 279°, bezw. 287°, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf. Als Nebenprod. bei der Einw. von $POBr_3$ auf Phenylmethylpyrazolon, sowie auch bei der Einwirkung von Brom auf die äther. Lsg. des Monoprodukts entsteht das *1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibrompyrazol*, $C_{10}H_8N_2Br_2$, weifse, glänzende Blättchen oder Nadeln, F. 92°, ll. in organischen Solvenzien und in konz. HCl. — *Jodmethylat des Phenylmethylbrompyrazols*, $C_{10}H_9N_2Br\cdot CH_3J$. B. Durch Erhitzen des Brompyrazols mit überschüssigem CH_3J auf 100°. Weifse Nadeln, F. 233°, wl. in k. W. Auf Zusatz von Jodlsg. zu einer Lsg. des Jodmethylats scheidet sich ein *Perjodid*, $C_{11}H_{12}N_2BrJ_5$, aus A. glänzende, schwarze, nicht ganz analysenreine Schuppen, F. 57°, ab. — *Brommethylat des Phenylmethylbrompyrazols*, $C_{10}H_9N_2Br\cdot CH_2Br$. B. Durch Erhitzen des Brom-

Digitized by Google

pyrazols mit überschüssigem Brommethyl auf 100—110° oder durch Einw. von $POBr_3$ auf Antipyrin. Weifse Nadeln, F. 218° unter Zers., ll. in W. und in A. Giebt, in Eg. gel., mit einer Lsg. von Brom in Eg. ein *Bromid* $C_{10}H_9N_2Br \cdot CH_2Br \cdot Br_2$, orangegelbe Krystalle, F. 146°, die leicht Brom verlieren. — Mittels Chlorsilber erhält man aus dem Jodmethylat das *Chlormethylat des Phenylmethylbrompyrazols*, $C_{10}H_9N_2Br \cdot CH_2Cl$, sehr hygroskopische, farblose Nadeln, bei 214° unscharf schm. — Durch alkoh. KOH oder durch Ag_2O werden diese Halogenmethylate ebenso wie die des Phenylmethylchlorpyrazols in Antipyrin übergeführt. — Bei der Nitrierung des Phenylmethylbrompyrazols gewinnt man die *Mononitroverbindung* $C_6H_4(NO_2)[N_2C_3H(CH_3)Br]$, lange, dünne Nadeln, F. 104,5°, sowie die in konz. HCl unl. *Dinitroverbindung* $C_6H_3(NO_2)_2[N_2 \cdot C_3H(CH_3)Br]$, aus A. weifsgelbe Nadeln, F. 185,5°. — Sowohl das Brom- wie das Chlorpyrazol lassen sich leicht in alkoh. Lsg. durch Natrium zu einem *Phenylmethylpyrazolin* reduzieren, weit schwieriger aber zu einem Phenylmethylpyrazol. Beim vorsichtigen Eintragen von 14 g Zinkstaub unter Erwärmen auf dem Wasserbade in eine Lsg. von 7 g Brompyrazol in überschüssiger konz. HCl entsteht in theoretischer Ausbeute das *Phenylmethylpyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2$, F. 36,5°, Kp. 253°. Dasselbe läfst sich aus dem Chlorpyrazol nur schwierig durch Zink und Salzsäure, glatter durch zehnstündiges Erhitzen desselben mit der gleichen Menge roten Phosphors und der vierfachen Gewichtsmenge 20%iger Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 170—180° erhalten. — *1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazol*, $C_6H_5 \cdot N_2C_3H(CH_3)Br$. B. Aus einer Lsg. von 1 Mol. Phenylmethylpyrazol durch eine Lsg. von 1 Mol. Brom in Eg. D^0. 1,4575. Kp. 311—313°. Wird aus saurer Lsg. in konz. HCl durch W. gefällt. Liefert bei weiterer Bromierung das oben beschriebene Dibrompyrazol, F. 92°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2595—2607. 1/10. [10/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Michaëlis und **G. Schwabe**, *Über das 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol.* (Vergl. vorst. Referat). *p-Bromphenylmethylpyrazolon*, $C_{10}H_9N_2OBr$. B. Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen einer Lsg. von 10 g Bromphenylhydrazin und 7 g Acetessigester in 50%iger Essigsäure am Rückflufskühler (s. Michaëlis Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2190). Weifse, derbe Krystalle, F. 175°, swl. in h. Eg. u. in A. Kondensiert sich leicht mit Aldehyden zu gefärbten, meist swl. Verbb., so mit Benzaldehyd zu einer *Benylidenverb.* $C_{17}H_{13}ON_2Br$ (Formel I.), aus Eg. dunkelrote Nädelchen, F. 142°, mit Anisaldehyd zu einem *Körper*, aus h. A. kleine orangenrote Krystalle, F. 147°, mit Salicylaldehyd zu einem ähnlichen *Körper*, F. 196°. — Beim sechs- bis achtstündigen Erhitzen von 10 g des Pyrazolons mit 9,7 g $POCl_3$ im Einschmelzrohr auf 150—160° entsteht in guter Ausbeute das *1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_{10}H_8N_2ClBr$. (Formel II.), das durch Dest. im Vakuum gereinigt wird. Lange, weifse Nadeln, F.

I. 

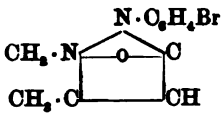
II. 

82°. Kp_{11}. 165°, fast unl. in W., l. in konz. HCl. Aus dieser Lsg. fällt Platinchlorid ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2BrCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbbraune Krystalle. — *Jodmethylat des Bromphenylmethylchlorpyrazols*, $C_{10}H_8N_2BrCl \cdot CH_3J$. B. Beim Erhitzen der Komponenten im Einschmelzrohr auf 120—130°. Aus h. W. lange, weifse Nadeln, F. 254° unter Zers. *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N_2ClBr \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$. B. Beim Versetzen einer wss. Lsg. des Jodmethylats mit h. Pikrinsäurelsg. Lange, gelbe Nadeln, F. 170°. — *Brommethylat*, $C_{10}H_8N_2ClBr \cdot CH_2Br$. B. Beim Erhitzen der Komponenten auf 150°. F. 260°. In W. ist es leichter l. als das Jodmethylat. — *Chlormethylat*, $C_{10}H_8N_2ClBr \cdot CH_2Cl$. B. Aus dem Jodmethylat durch Chlorsilber. Das beim Eindampfen der wss. Lsg. möglichst trocken erhaltene Salz wird, in wenig ab-

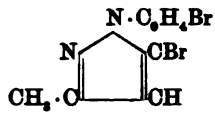
Digitized by Google

solutem A. gel., mit Ä. gefällt. F. 228°, bei höherer Temperatur in seine Komponenten zerfallend. Sll. in W. — Diese Halogenmethylate werden beim Erwärmen in alkoh. Lsg. mit etwas überschüssigem alkoh. Kali auf dem Wasserbade in das entsprechende *Monobromantipyrin*, $C_{11}H_{11}ON_2Br$ (Formel III.) übergeführt. Aus h. W. gut ausgebildete monokline (VON AREND) Krystalle, F. 122°, Kp_8. 300° fast ohne Zers., l. in A., Chlf., h. Toluol, h. W. und h. Ä. Zeigt neutrale Rk. Auch stark verd. Lagg. geben die charakteristischen Antipyrinrkk.: $FeCl_3$ färbt tief rot, rauchende Salpetersäure zunächst grün, auf Zusatz von mehr S. und beim Erhitzen rot, $NaNO_2$ erzeugt beim Ansäuern mit Essigsäure grüne Färbung, bezw. einen grünen Nd. von *Nitrosobromantipyrin*. Das auch durch Einw. von CH_3J auf p-Bromphenylmethylpyrazolon erhaltene p-Monobromantipyrin ist isomer mit dem von KNORR (LIEBIG's Ann. **238**. 216) beschriebenen Bromantipyrin, F. 117°. Salzsaures Monobromantipyrin, $C_{11}H_{11}ON_2Br \cdot HCl$. B. Beim Verdampfen einer Lsg. des Monobromantipyrins in HCl. Weiße krystallinische M., F. 213° unter HCl-Entw. Platinchlorid fällt aus der Lsg. dieses Salzes ein Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}ON_2Br)_2PtCl_6$, gelbbrauner krystallinischer Nd., bei 208—210° unscharf unter Zers. schm. Ferrocyanwasserstoffsaures Monobromantipyrin, $(C_{11}H_{11}ON_2Br)_2H_4Fe(CN)_6$. B. Beim Versetzen einer Lsg. des Bromantipyrins in wenig konz. HCl mit der berechneten Menge Ferrocyonkalium, in W. gel. Reinweißer, krystallinischer Nd., der an der Luft sich etwas blau färbt.

III.



IV.



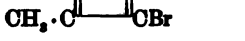
1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-brompyrazol, $C_{10}H_8N_2Br_2$. (Formel IV.) B. Durch zwölfstündiges Erhitzen des entsprechenden Chlorpyrazols mit der zehnfachen Menge Bromäthyl im Einschmelzrohr auf 180—200°. Aus A. weiße Nädelchen, F. 87—88°. *Jodmethylat*, $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot CH_3J$, weiße Nadeln, F. 259°. — Versetzt man eine Lsg. des Bromphenylmethylchlorpyrazols in PAe. mit Brom, wobei zunächst ein leicht zersetzliches Perbromid entsteht, und schüttelt nach einiger Zeit mit NaOH bis zur Entfärbung, so hinterbleibt beim Verdunsten des PAe. das *1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol*, $C_6H_4Br \cdot N_2C_3(CH_3)ClBr$, aus verd. A. feine, weiße Nadeln, F. 143°. Ganz analog erhält man aus dem Bromphenylmethylbrompyrazol das *Bromphenylmethyldibrompyrazol*, $C_6H_4Br \cdot N_2C_3(CH_3)Br_2$, F. 150—151°. Durch Erhitzen des Bromphenylmethylchlorpyrazols mit PCl_5 gewinnt man das *Bromphenylmethyldichlorpyrazol*, $C_6H_4Br \cdot N_2C_3(CH_3)Cl_2$. Aus h. A. seideglänzende Nädelchen, F. 134,5°, die beim Erhitzen mit CH_3J im Einschmelzrohr auf 140° ein *Jodmethylat*, $C_{10}H_7N_2Cl_2Br \cdot CH_3J$, aus h. W. Krystalle, F. 236° unter Zers., swl. in h. W., liefern.

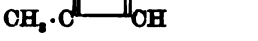
Mononitroverb. des Bromphenylmethylchlorpyrazols, $C_6H_3Br(NO_2) \cdot N_2C_3H(CH_3)Cl$. B. Zu einer Lsg. der berechneten Menge HNO_3 in konz. H_2SO_4 fügt man eine Lsg. des betreffenden Chlorpyrazols in konz. H_2SO_4. Aus verd. A. feine, weiße Nädelchen, F. 115°, die sich durch Zinn und HCl zur entsprechenden *Amidoverb.* $C_6H_3Br(NH_2) \cdot N_2C_3H(CH_3)Cl$, aus stark verd. A. weiße Nadeln, F. 99—100°, wl. in h. W., ll. in organischen Solvenzien und verd. SS., reduzieren lassen. — Die *Dinitroverb.*, $C_{10}H_6N_4O_4ClBr$, entsteht beim kurzen Erwärmen einer Lsg. des betreffenden Chlorpyrazols in der sechs- bis achtfachen Menge rauchender HNO_3, oder besser beim Lösen desselben in überschüssiger Salpeterschwefelsäure, ohne gleichzeitige B. der Mononitroverb. Aus wenig verd. A. Krystalle, F. 158°, l. in organischen Solvenzien, unl. in konz. HCl. — *1-Bromphenyl-3-methylpyrazol*, $C_6H_4Br \cdot N_2C_3H_3(CH_3)$. B. Beim Erwärmen des in konz. HCl gel. Bromphenyl-3-methyl-5-brompyrazols mit der fünf- bis siebenfachen Menge Zinkstaub auf dem Wasserbade. Aus verd. A. weiße Krystalle, F. 94°, in HCl leichter l. als das Chlor- oder Brompyrazol. Beim Erhitzen mit CH_3J

Digitized by Google

auf 110—120° liefert es ein *Jodmethylat*, F. 224°, swl. in W., mit Brom das *1-Bromphenyl-3-methyl-4-brompyrazol*, $C_{10}H_8N_2Br_2$, F. 98°. Durch weiteres Bromieren entsteht das *Dibrompyrazol*, F. 150—151°, das aus dem 5-Monobrompyrazol bereits bereitet wurde. — Bei der Reduktion des Bromphenylmethylchlorpyrasols in alkoh. Lsg. mit Natrium bildet sich das schon von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 107), sowie von ACH (LIEBIG's Ann. **253**. 56) beschriebene *1-Phenyl-3-methylpyrazolin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2607—14. 1/10. [10/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Michaëlis und **Th. Sudendorf**, *Über das p-Tolylmethylchlorpyrazol und die Antipyrin-Bz-carbonsäure*. [*Bz* soll andeuten, daſs der Carboxylrest in den Benzolkern eingetreten ist.] (Vergl. die vorst. Reff.). Das *p-Tolylmethylchlorpyrazol*, $C_{11}H_{11}N_2Cl$, erhält man in ganz analoger Weise wie die entsprechende Phenylverb.; ferner beim 8—9 stündigem Erhitzen des Kondensationsproduktes von p-Tolylphenylhydrazin und Acetessigester (1 Mol.) mit $POCl_3$ ($2^1/_2$ Mol.) auf 130°. Auch bei längerem Erhitzen des käuflichen Tolypyrins (1 Mol.) mit $POCl_3$ ($1^1/_2$ Mol.) am Rückfluſskühler entsteht, wie beim Antipyrin, das Chlormethylat des Tolylmethylchlorpyrazols, das aber bei längerem Erhitzen fast völlig in Chlormethyl und das Chlorpyrazol zerfällt. Farblose Krystallmasse, F. 30°, Kp_{12}. 148°, Kp_{25}. 172°, Kp. 274°, von eigentümlichem Geruch, die leicht überschmolzen ist. Auf tropfenweisen Zusatz von Platinchloridlsg. zur salzsauren Lsg. der Base fällt das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{11}N_2Cl \cdot HCl)_2\ PtCl_4 + 2H_2O$, gut ausgebildete, orangefarbene, nadelförmige Krystalle, F. 180°, aus. Mit Halogenalkylen liefert das Tolylmethylchlorpyrazol beim Erhitzen im Einschmelzrohr leicht die betreffenden Alkylate, so das *Jodmethylat*, $C_{11}H_{11}N_2Cl \cdot CH_3J$, aus h. W. oder verd. A. seideglänzende Nadeln, F. 245°. Das entsprechende *Pikrat*, $C_{12}H_{14}N_2Cl \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, bildet gelbe Nadeln, F. 153°, wl. in W. *Jodäthylat des Tolylmethyljodpyrazols*, $C_{12}H_{16}N_2J_2$. B. Beim 5—6-stündigen Erhitzen von Tolylmethylchlorpyrazol mit überschüssigem C_2H_5J im Einschmelzrohr auf 150° unter Abspaltung von C_2H_5Cl. Aus h. W. farblose Nädelchen, F. 231°. *Brommethylat*, $C_{11}H_{11}N_2Cl \cdot CH_3Br$. Durch Fällen der konz. alkoh. Lsg. mit Ä. Krystalle, F. 234°, ll. in W. *Chlormethylat*, $C_{11}H_{11}N_2Cl \cdot CH_3Cl + H_2O$. B. Aus Tolypyrin und $POCl_5$. Aus A. und Ä. sehr hygroskopische Krystalle, F. (wasserfrei) 232°. Bei Behandlung mit alkoh. Kali in alkoh. Lsg. oder mit Ag_2O in wss. Lsg. liefern diese Halogenmethylate leicht *Tolypyrin*, $C_{12}H_{14}N_2O$, aus h. Toluol Krystalle, F. 136°. Mit Brom giebt das Chlorpyrazol, in PAe. gel., nach Zers. des zunächst entstandenen *Perbromids* durch NaOH, das *1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol*, $C_{11}H_{10}N_2ClBr$ (Formel I), aus verd. A.

I. 

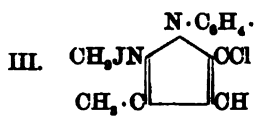
II. 

3—4 cm lange, durchsichtige Nadeln von esterartigem Geruch, F. 66°. Die entsprechende *Chlorverb.* $C_{11}H_{10}N_2Cl_2$, Nadeln, F. 57°, bildet sich beim Einleiten von Chlor in das Chlorpyrazol oder glatter beim Erhitzen des letzteren mit PCl_5. Die *Mononitroverb.* $C_{11}H_{10}N_3ClO_2$, aus verd. A. weiſse, seidenglänzende Nadeln, F. 81°, giebt beim Bromieren ein *Monobromprod.*, F. 136°, das identisch mit dem beim Nitrieren des 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols erhaltenen Körper ist. Die Nitrogruppe ist demnach in den Benzolkern eingetreten. Die *Dinitroverb.*, $C_{11}H_9O_4N_4Cl$, schm. bei 167°. Bei der Reduktion des Tolylmethylchlorpyrazols mit der gleichen Menge amorphen Phosphors und der vierfachen Menge HJ bei 170—180° entsteht in sehr guter Ausbeute das bereits von HIPPMEYER (Inaug.-Dissert. **1894**. 38. Jena.) und von STECK (Inaug.-Dissert. **1896**. 26. Jena.) beschriebene *p-Tolylmethylpyrazol*, weiſse Blättchen, F. 50°. *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-Bz-p-carbonsäure (1-p-Carbonsäurephenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol oder 3-Methyl-5-chlorpyrazolbenzoësäure)*,

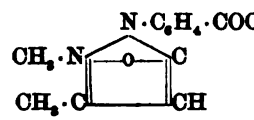
Digitized by Google

$C_{10}H_8N_2Cl \cdot COOH$ (Formel II.) Die Chlorpyrazole wurden durch wss. oder alkal. $KMnO_4$-Lsg. nicht angegriffen, und liefsen sich auch in essigsaurer oder schwefelsaurer Lsg. keine faſsbaren Oxydationsprodd. nachweisen. Dagegen erhielt man beim vorsichtigen Hinzufügen einer Lsg. von 20 g Chromsäure in 30 g W. zu einer Lsg. von 5 g Tolylmethylchlorpyrazol in 50 g konz. H_2SO_4 eine *Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure*, aus Eg. verfilzte Nadeln, F. 208°, aus verd. A. sehr kleine Nadeln, F. 206°, unl. in W. und in Ä., ll. in A., in konz. SS. und in verd. Alkalien. Beim Sublimieren der S. entstehen beim raschen Erhitzen baumwollartige Flocken, aus feinen Krystallbüscheln bestehend, bei vorsichtigem Erhitzen lange farblose Nadeln. Bei der Trockendest. dieser S. mit Ätzbaryt wurde ein schwach gelbliches Öl, Kp. 260—270°, erhalten, dessen Jodmethylat, F. 241°, der Zus. des Jodmethylats des Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, $C_{11}H_{12}N_2ClJ$, entsprach. Durch alkoh. Kali wurde dasselbe vollends in Antipyrin übergeführt. Dadurch ist bewiesen, daſs die Carboxylgruppe der obigen Carbonsäure sich im Benzolkern befindet. Weitere Verss. ergaben, daſs die Methylgruppe in dem Phenylmethylchlorpyrazol durch Chromsäure überhaupt nicht zu einer Carboxylgruppe oxydiert werden kann, da diese Verb. bei gelinder Oxydation überhaupt nicht angegriffen, bei stärkerer Oxydation völlig zerstört wird. Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsaures Barium, $Ba(C_{11}H_8N_2O_2Cl)_2 + 3H_2O$. B. Auf Zusatz von Chlorbarium zu einer konz. ammoniakalischen Lsg. der S. Aus h. W. glänzende Nadeln. *Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$. B. Bei dreistündigem Erhitzen einer Lsg. der S. in absolutem A. mit konz. H_2SO_4 am Rückflufskühler. Wasserhelle, dickliche, angenehm riechende Fl., Kp. 271°, die durch NaOH leicht verseift wird. *Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäurechlorid*, $C_{11}H_8ON_2Cl_2$. B. Beim Zusammenreiben der S. mit etwas überschüssigem PCl_5 und darauffolgenden Auswaschen der etwas erwärmten, breiig gewordenen M. mit Bzl. Aus Bzl. weifse lange Nadeln, F. 82°, die mit W. leicht die Carbonsäure zurückbilden. *Anilid der Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}ON_3Cl$. B. Aus dem Säurechlorid durch Erhitzen mit etwas überschüssigem Anilin. Aus Eg. unter Zusatz von W. hübsche seidenartige Nadeln, F. 163°, l. in Alkohol, Eg. und Bzl. *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol-Bz-carbonsäure*, $C_6H_4(COOH)(N_2C_3(CH_3)ClBr)$·B. a. Durch Einw. von etwas überschüssigem Brom auf die Eg.-Lsg. der S. b. Durch Oxydation des in Eg. gel. 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols mittels wss. Chromsäure. Farblose Nadeln, F. 246° unter Zers., ll. in A. und h. Eg. *Jodmethylat der Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure*, $C_{12}H_{11}O_2N_2ClJ$ (Formel III).

III.



IV.



B. Beim fünfstündigem Erhitzen der betreffenden S. mit überschüssigem CH_3J und einigen ccm. Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 130—140°. Aus A. unter Zusatz von Ä. feine Nadeln, F. 264°, ll. in A., l. in W. Durch alkoh. Kali, glatter beim Erhitzen einer wss. Lsg. mit überschüssigem Ag_2O wird es in die *Antipyrin-Bz-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (Formel IV), übergeführt unter gleichzeitiger B. des Chlormethylats der Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure, entsprechend der Gleichung:

$$2C_{11}H_{11}N_2Cl(OH)(COOH) = C_{11}H_{11}N_2O \cdot COOH + C_{11}H_{11}N_2Cl_2 \cdot COOH.$$

Die Antipyrincarbonsäure bildet perlmutterglänzende Blättchen, F. 246°, swl. in k., ll. in h. W., ll. in verd. Alkalien. Färbt sich mit $FeCl_3$ schwach rot. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Antipyrin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2615—22. 1/10. [10/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Karl Greimer, *Giftig wirkende Boragineenalkaloide.* Die Resultate der Unters.

Digitized by Google

sind: Die Boragineen Cynoglossum off., Anchusa off., Echium vulgare enthalten ein Alkaloid *Cynoglossin* (Ausbeute an HCl-Base 0,002—0,0035%), das eine curareartige, die peripheren Nervenendigungen lähmende Wirkung hervorbringt. In Symphytum off. wurde ein in seinem chemischen Verhalten dem Cynoglossin gleiches *Symphytocynoglossin* aufgefunden, welches jedoch das Zentralnervensystem lähmt. Die genannten Pflanzen enthalten auch *Cholin* und ein Glykosid *Consolidin* (0,0005—0,0017%), das zugleich die Eigenschaften eines Alkaloids besitzt (lähmende Wirkung auf das Zentralnervensystem) und mit SS. in Glykose u. *Consolicin* zerfällt. Das Consolicin findet sich auch in den untersuchten Boragineen präformiert (Ausbeute an salzsaurer Base 0,00017—0,00095%) und wirkt etwa dreimal so stark wie Consolidin.

Darstellung der Alkaloide. Die nach Art der Fluidextrakte dargestellten Pflanzenauszüge wurden mit absolutem A. behandelt, filtriert u. eingedampft. Der in W. gel. Rückstand wurde dann mit NH_3 u. Bleiessig gefällt, der Nd. rasch mit k. W. ausgewaschen, die vereinigten Filtrate konz. und mit absol. A. aufgenommen. Die alkoh. Lsg. wurde wieder eingedampft, der Rückstand in salzsaurem W. gelöst und mit H_2S entbleit. Den weiter durch Eindampfen der mit Soda neutralisierten entbleiten Filtrate gewonnenen Rückstand löste Vf. wiederholt in absol. A. u. fällte schließlich mit konz. alkoh. Quecksilberchloridlsg. Der entstandene Sublimatnd. wurde durch H_2S zers., das eingedampfte Filtrat davon in absol. A. gel. und dann mit alkoh. Platinchlorid gefällt. Der Platinnd. enthielt Cynoglossin, bezw. Symphytocynoglossin, das Platinfiltrat Consolidin. Die Verarbeitung des Sublimatfiltrats vollzog sich kurz in folgender Weise: Einleiten von NH_3, um Hg zu entfernen, neutralisiertes Filtrat eindampfen, Rückstand in absol. A. aufnehmen, wieder eindampfen, dann Rückstand in W. lösen, mit Soda übersättigen und mit Chlf. ausschütteln. Die Chloroformlsg. nahm Consolicin auf. Die mit Chlf. geschüttelte alkal. Lsg. wurde mit HCl neutralisiert, eingedampft, in absol. A. gel. und mit alkoh. Platinchlorid versetzt. Der Nd. enthielt Spuren eines anscheinend neuen, noch nicht untersuchten Alkaloids. Aus dem Filtrat konnten weitere Mengen Consolidin isoliert werden. Die unvollkommene Fällung des Consolidins mit alkoh. $HgCl_2$ erklärt sich dadurch, daß der Nd. im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel l. ist.

Cynoglossin. Stark alkal. reagierende, an der Luft zerfließliche kryst. M., all. in W., A., ll. in Chlf., Bzl., Aceton, l. in PAe., unl. in Ä. Salzsaures Salz, lange Nadeln. Platinsalz, gelbrote Krystalle, dem regulären System angehörend (SCHWARZMANN). Alkaloidrkk.: H_2SO_4 kaffeebraun, H_2SO_4 u. Permanganat violett, H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ oliv, dann blaugrün, H_2SO_4 und vanadinsaures Ammon kaffeebraun, HNO_3 farblos. — *Consolidin.* Amorphes, weißes, an der Luft zerfließliches Glykosid, ll. in W. und verd. A., l. in A., unl. in Ä., Chlf., PAe. Alkaloidrkk. sind denen des Cynoglossins sehr ähnlich; konz. H_2SO_4 u. vanadinsaures Ammon färben anfangs bräunlichviolett, dann gelbbraun. — *Consolicin.* Gelbliche, betäubend riechende, an der Luft zerfließende M., ll. in W., verd. A., Chlf., Bzl., wl. in k. Bzn., unl. in Ä., PAe. Das salzsaure Salz krystallisiert in 4—6-strahligen Sternen, ll. in W. Alkaloidrkk.: H_2SO_4 gelbrot, H_2SO_4 und vanadinsaures Ammon farblos, die übrigen angeführten Rkk. wie Cynoglossin. (Arch. der Pharm. **238**. 505—31. 26/9. [1/8.] Gießen. Pharmakol. Inst.) v. SODEN.

H. Pommerehne, *Über das Damascenin, einen Bestandteil der Samen von Nigella Damascena L.* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (Arch. der Pharm. **237**. 475; C. **99**. II. 669) stellt Vf. jetzt für das Damascenin die Formel $C_9H_{11}NO_3$ auf und hat sich besonders mit der Darst. einiger Salze der Base beschäftigt. — Salzsaures Damascenin, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl + H_2O$, bildete das Ausgangsmaterial für die nachstehenden Verbb., weiße, eigenartig riechende Krystalle, ll. in W., A., swl. in Ä. und Chlf., F. 194—197°. Zers. sich beim längeren Erhitzen auf höhere Tem-

Digitized by Google

peratur. — Bromid, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HBr + 2H_2O$, Nadeln oder Tafeln aus W., dem Chlorid ähnlich, schm. lufttrocken bei ca. 104—106°; vorher bei 60—70° getrocknet, bei 115—120°, bezw. 130°. Durch Umkrystallisieren dieses Bromids aus absol. A. erhält man ein Salz mit $1H_2O$, F. 117—118°. — Wasserfreies Bromid entsteht durch Versetzen des in absol. A. gel. Chlorids mit in absol. A. gel. NaBr. Nadeln oder Tafeln, F. 197—199°, geruchlos (zum Unterschied von dem aus W. dargestellten riechenden). — Jodid, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HJ + 2H_2O$, farblose Tafeln, F. 112—115°. Wasserfreies Jodid, analog dem Bromid dargestellt, bildet durchsichtige Tafeln, F. 168—169°. — Nitrat, $C_9H_{11}NO_3 \cdot HNO_3 + 2H_2O$, entsteht durch Umsetzen des in W. gel. Chlorids mit $AgNO_3$. Rhombische Säulen, F. 93—95°, bei langsamem Verdunsten der wss. Lsg. — Aus konz. Lsgg. wird bei schneller Krystallisation ein wasserfreies Nitrat in Nadeln vom F. ca. 180° (unter Blaufärbung) erhalten. — Saures Sulfat, $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2SO_4$, Tafeln, F. 203—205°. Neutrales Sulfat, $(C_9H_{11}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$, aus dem Chlorid + Silbersulfat in wss. Lsg. dargestellt, Säulen, F. 183 bis 185°. — Pikrat, $C_9H_{11}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, zarte, gelbe Nadeln, zl. in h. W., F. 189 bis 190° (färbt sich dabei blau).

Damascenin, $C_9H_{11}NO_3$, aus einer konz. Lsg. seines Chlorids durch Versetzen mit Sodalsg. und Ausschütteln mit Ä. isoliert, bildete anfangs einen Sirup, der in der Kälte im Vakuumexsikkator krystallinisch erstarrte (Ausbeute gering!). Die Krystallm. wurde zwischen Filtrierpapier unter 0° abgepreßt u. aus wenig absol. A. umkrystallisiert. Bläulich fluoreszierende, narkotisch riechende Prismen vom F. 26°. Platinsalz krystallisiert mit $4H_2O$, F. 197—198° (vorher bei 60—70° getrocknet). Die Base enthält nur eine Methoxylgruppe. Wenn man sie mit 10%ig. alkoh. KOH unter Druck erhitzt (vergl. SCHIMMEL & Co., Oktoberbericht **1899**; C. **99**. II. 879), so erhält man eine gelbe Fl., welche, eingedampft, mit HCl angesäuert, wieder eingedampft und mit absol. A. ausgekocht, an letzteren eine bläulich fluoreszierende *Substanz* vom F. 204—206° abgiebt. Dieselbe hat die gleiche Zus. wie Damasceninchlorid (Platinsalz F. 198—204°), ist in Ä., Chlf., PAe. swl., krystallisiert aus einem Gemisch von Chlf. und absol. A. wasserfrei, aus A. oder W. mit $1H_2O$ und giebt mit Alkalien oder Soda keinen Nd. von freier Base. Dieselbe Veränderung — vielleicht eine molekulare Umwandlung — des Damascenins scheint Soda oder $NaHCO_3$ hervorzurufen; hieraus erklärt es sich, daß die aus dem Damasceninchlorid mit Soda abgeschiedene und ausgeätherte Base nur in schlechter Ausbeute gewonnen wird.

Damasceninjodmethylat, $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3J + 2H_2O$, durch Einw. von CH_3J auf die in wenig CH_3OH gel. Base (Rohr) dargestellt, bildet weiße Krystalle aus wenig w. W., F. 168—170°. Durch Umsetzung mit AgCl entsteht aus dem Jodid das *Chlorid* $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl$, Nadeln, sll. in W.; Platinsalz, F. 181—183°; Goldsalz, Tafeln oder Nadeln aus A., F. 153—155°; $HgCl_2$-Doppelsalz, Nadeln aus h. W. (mit $1H_2O$ kryst.?), F. ca. 158—160°. — *Damasceninmethylnitrat*, Nadeln, F. 120—121°, färben sich am Licht gelb. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Arch. der Pharm. **238**. 531—55. 26/9. [2/7.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Oswald Silberrad, *Beiträge zur Chemie der Hydrotetrazine und Triazole*. Die Synthese und Konstitution des Dihydrotetrazins sind von HANTZSCH u. SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 456) aufgeklärt worden. Verfasser beschreibt jetzt einige Derivate dieser Verbindung. *sym-3,6-Dimethyldihydrotetrazin*, $CH_3 \cdot C\langle \begin{matrix} NH \cdot N \\ N \cdot NH \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$, entsteht beim Erhitzen von Diacetanilid u. Hydrazinhydrat (4 Stdn.) auf 260°. Die Rk. ist wohl:

$$C_6H_5N(COCH_3)_2 + 2H_2N \cdot NH_2 = C_6H_5NH_2 + 2CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2,$$

und das entstehende Acetylhydrazin kondensiert sich zu der genannten Verb. Aus

Digitized by Google

der Fraktion vom Kp. über 260°. Krystalle vom F. 196° aus Chlf. — Chlorhydrat, $C_4H_8N_4 \cdot HCl$, sll. in W. Prismatische Nadeln aus absol. A., F. 232° unter Zers. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht nur sym. Dibenzoylhydrazin. *3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol*, $CH_3 \cdot C<^{NH \cdot N}_{N}>C \cdot CH_3$. Das Nitrat $C_4H_7N_3 \cdot HNO_3$, entsteht, wenn man eine 5%ige Lsg. der vorherbeschriebenen Base bei 0° mit nitrosen Oxyden sättigt. Farblose Nadeln aus W. oder Blättchen aus A., F. 125°, sll. in W. Explodiert beim Erhitzen. — Das Chlorhydrat, $C_4H_7N_3 \cdot HCl$, entsteht, wenn man in konz. Lsg. des Nitrats erst die Salpetersäure durch Natriumäthylat entfernt u. dann alkoh. Salzsäure zusetzt. Nadeln aus einem Gemisch von absol. A. und Chlf., F. 199°. Die freie Base wird aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats mit feuchtem Silberoxyd gewonnen. Prismatische Nadeln aus Chlf., F. 142°, sll. in W. und A., weniger in Bzl. und Chlf., Kp_{752}. 258°. Dieselbe Verb. entsteht synthetisch aus Acetamid und Acetylhydrazin bei 220° (4 Stdn.):

$$CH_3 \cdot C<^{NH_2}_{O} + H_2N \cdot NH>^{O}C \cdot CH_3 = CH_3 \cdot C<^{\quad N}_{N \cdot NH}>C \cdot CH_3 + 2H_2O.$$

Silbersalz, $C_4H_6N_3Ag$, entsteht bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Mischung der Base mit Ammoniak im molekularen Verhältnis als weifser Nd., l. in Eg,, Salpetersäure und Ammoniak. Das Salz ist wahrscheinlich ein Gemisch von 4-Silber-3,5-dimethyl-1,2,4-triazdiën u. 1-Silber-3,5-dimethyl-1,2,4-triazdiën. *sym-3,6-Diphenyldihydrotetraxin*, $C_6H_5 \cdot C<^{NH \cdot N}_{N \cdot NH}>C \cdot C_6H_5$, entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzoylhydrazin auf 260°. Es ist identisch mit dem Diphenylisodihydrotetrazin von Pinner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1006) und wird durch Extraktion mit Salzsäure isoliert. Daneben entsteht *3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol*, $C_6H_5 \cdot C<^{N.N}_{NH}>C \cdot C_6H_5$. Dasselbe löst sich in Natronlauge und wird durch SS. wieder gefällt. Prismatische Krystalle aus A., F. 188°, die 1 Mol. W. enthalten. Bei 100° entweicht das W. F. wasserfrei 192°. Ferner entsteht *Diphenyldiazoxol*, $C_6H_5 \cdot C<^{N \cdot N}_{O}>C \cdot C_6H_5$, das nach der Extraktion der beiden vorstehenden Verbb. zurückbleibt. Nadeln aus A., F. 140°. Sublimiert beim Erhitzen. Das Diphenyldihydrotetrazin entsteht besser bei 230° und bei Ggw. von Hydrazin. Erhitzt man *α-α*-Benzoylphenylhydrazin, so entsteht nicht das erwartete Tetraphenylhydrotetrazin, sondern nur Benzanilid. (J. Chem. Soc. London **77**. 1185—91. Oktober. Royal Institution. Davy-Faraday Laboratory.)

Posner.

Physiologische Chemie.

Walter Bräutigam, *Über das Tiliadin, einen Bestandteil der Lindenrinde.* Vf. hat schon früher (Pharm. Ztg. Nr. 105. **1898**) aus der Lindenrinde eine krystallinische Substanz isoliert. Behufs Darst. derselben in gröfserer Menge wurde frische Lindenrinde mit Ä. extrahiert und der Ätherrückstand mit k. 90%ig. A. behandelt. Die alkoh. Lsg. enthielt geringe Mengen *Vanillin*. Das in A. Ungelöste wurde mit 5% Kalilauge behufs Verseifung von Harzen gekocht, der hierbei ungel. Anteil mit h. W. gewaschen, getrocknet und in Ä. gel. Der Ätherrückstand wurde wieder in h. absol. A. gel., mit wss. Chlorcalciumlsg. versetzt, eingedampft u. wieder mit Ä. extrahiert. Die nach Verdunsten des Ä. erhaltenen, Tiliadin genannten Krystalle wurden aus h. absol. A. umkrystallisiert u. bildeten geruch- u. geschmacklose Plättchen, welche den Cholesterinkrystallen sehr ähneln (zuweilen sind diesen Plättchen Nadeln beigemengt, welche jedoch von einer auf der Rinde sitzenden grünen Alge herstammen). Die Krystalle lösen sich in den bekannten Lösungsmitteln, aus-

Digitized by Google

genommen W., zeigen Rechtsdrehung, F. 228—229°. Das Tiliadin hat die Zus. $C_{21}H_{22}O_2$, wird von kons. HCl (Rohr) nicht verändert u. giebt Chlor- u. Bromverbb. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **238**. 555—60. 26/9. [1/8.].) v. Soden.

M. Gonnermann, *Homogentisinsäure, die farbebedingende Substanz dunkler Rübensäfte.* Die Dunkelfärbung von Pflanzensäften beruht auf der Oxydation von Umwandlungsprodd. des Tyrosins durch Enzyme. Diese Enzyme erzeugen vorher das Tyrosin aus Albuminstoffen. Diese Zers. des Tyrosins geschieht auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, wenn auch viel langsamer als bei Ggw. von Sauerstoff. Bei der Zers. des Tyrosins durch das Enzym, die Tyrosinase Bertrand's, welches jedoch nicht als Oxydase, sondern als hydroxylierendes Ferment anzusehen ist, entsteht Homogentisinsäure, Hydrochinonessigsäure. Die B. dieser S. geschieht schon in geringem Maſse in den Blattstielen, ferner im Rübenkopf und in der Wurzel.

Von französischen Autoren ist in einer Anzahl Pilze die sogen. Pilztyrosinase aufgefunden worden. Vf. hat deshalb eine groſse Anzahl von Pilzen auf die Ggw. einer Tyrosinase untersucht, jedoch dieselbe nur in den Auszügen von Russula emetica nachweisen können. (Pflüger's Arch. **82**. 289—302.) Siegfried.

Th. Bokorny, *Notiz über das Myrosin.* Myrosin oder ein Ferment von ähnlicher Wirkung ist sehr verbreitet im Pflanzenreich, nicht nur in den meisten Cruciferen, sondern auch bei Leguminosen, Umbelliferen, Liliifloren, nach Spatzier auch in der Epidermis der oberirdischen Teile und Samen bei einigen Resedaceen, ferner im Samen bei einigen Violaceen und Tropaeolaceen, weitere Funde werden sich sicher noch ergeben. Das zugehörige Glucosid ist bisher nur in einzelnen Fällen aufgefunden worden. Myronsaures Kalium und ähnliche Senföl abspaltende Glucoside sind offenbar nur selten und bisher nur in Cruciferen gefunden, Sinalbin in weiſsem Senf. Die Substanzen, auf deren Zerlegung das Myrosin berechnet ist, können verschiedener Natur sein. Ob es sich um Erzeugung von brauchbarem Atemmaterial, wanderungsfähigen Stoffen, Abschreckungsstoffen gegen Tiere handelt oder um Mehreres zugleich, muſs erst untersucht werden. Das myronsaure Kalium zerfällt durch Myrosineinwirkung in Traubenzucker, Senföl, saures Kaliumsulfat, es dient also mehreren Zwecken zugleich. (Chem.-Ztg. **24**. 771—72. 12/9.) Woy.

Th. Bokorny, *Zur Kenntnis des Myrosins.* Nach Spatzier soll Capsella bursa pastoris myronsaures Kalium, aber kein Myrosin enthalten. Das ist ein Irrtum. Wohl giebt es Cruciferen, die weder Myrosin, noch myronsaures Kalium enthalten, aber Vf. hat bisher keine gefunden, die letzters ohne Myrosin enthalten hätte. Vf.'s Versuche, das Myrosin aus Rettigwurzel zu isolieren, miſslangen an der Empfindlichkeit des Myrosins beim Eintrocknen, sowie gegen Alkohol. Er verwendet daher Mehl von weiſsem Senf, das auch bei mehrwöchentlichem Liegen in einer offenen Schale keine Abnahme der Wirksamkeit zeigte. Ein Vorteil desselben ist auch die Abwesenheit von myronsaurem Kalium. Formaldehyd wirkt auf Myrosin erheblich weniger stark ein, als auf Protoplasma, eine 1%ige Lösung macht es nicht unwirksam. 1%ige Schwefelsäure vernichtete das Ferment in wenigen Stunden, ebenso 0,1%ige Lösung von Sublimat oder Silbernitrat. Hydroxylamin ist dagegen noch in 5%iger Lösung unwirksam. 75° heiſse Wärme tötet das Ferment binnen $^1/_4$ Stunde. (Chem.-Ztg. **24**. 817. und 832. 26/9 und 29/9.) Woy.

Berthelot, *Über die Absorption des freien Sauerstoffs durch den normalen Harn.* Der menschliche Harn absorbiert mehr Sauerstoff, als der Löslichkeit des Sauerstoffs in reinem W. entspricht. Der Harn verhält sich wie eine reduzierende Fl., was um so bemerkenswerter ist, als er durch die Nieren aus arteriellem Blute sezerniert wird. Diese Thatsache würde schon allein genügen, um zu beweisen, daſs die Harnsekretion nicht ein rein physikalischer Vorgang ist. Bei der Oxydation von

Digitized by Google

Harnbestandteilen durch freien Sauerstoff werden nicht aus AA. oder Aldehyden SS. gebildet, denn die Acidität des Harns wird nicht vermehrt. — Die Menge der im Harn enthaltenen Kohlensäure ist viel geringer, als der Löslichkeit der Kohlensäure in W. entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 547—52. [1/10.*].) SIEGFRIED.

Berthelot, *Bemerkungen über die Acidität des Harns.* Die Titration des Harns unter Verwendung verschiedener Säureindikatoren ermöglicht, die verschiedenen SS. des Harns zu bestimmen. Reagiert der Harn gegen Methylorange neutral, so sind Salzsäure und freie Phosphorsäure abwesend. Ferner lassen sich durch Titration mit Lackmus und Phenolphtaleïn verschiedene Aciditäten des Harns bestimmen, deren Verhältnis bei den verschiedenen Harnen schwankt. Die Bestimmung der verschiedenen Aciditäten des Harns kann diagnostische Bedeutung gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 552—53. [1/10.*].) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Bremer, *Fleischextrakt und Fleischpepton.* Nach einem historischen Rückblick auf den Gebrauch und die Bereitung von Fleischextrakten behandelt Vf. die Frage, ob LIEBIG's Fleischextrakt bemerkenswerte Mengen Leim enthalte. Er schliefst auf 0,3—0,6% Gelatine. Vf. hat im Fleischextrakt bis 0,48% organisch gebundenen Schwefel und von durchschnittlich 7,25% Gesamtphosphorsäure, 2,066% organisch gebundene Phosphorsäure gefunden. Die möglichst gereinigte Eiweifssubstanz des Fleischextraktes hatte einen stark s. Charakter und verbrauchte 3,3% Na_2O zu ihrer Neutralisation. Im allgemeinen ist die Kenntnis der im Fleischextrakt wirksamen und an ihm wertvollen Stoffe noch sehr unvollkommen. Fleischextrakt nach seinem Gehalt an Eiweifs oder gar dem Calorienwerte zu schätzen, ist durchaus verkehrt, und eine sich auf dieser Grundlage stützende Gegenagitation ist als irreführend zu bezeichnen. (Chem.-Ztg. **24**. 838—41. 3/10.) WOY.

Richard Fanto, *Über Leguminosenbrot.* Unter Zuhilfenahme des von BAUMERT (S. 697) beschriebenen, nach dem KEIL'schen Vf. hergestellten Kleberteiges läfst sich aus Bohnenmehl ein Brot von tadelloser Beschaffenheit herstellen, das bis 24,5% Eiweifs enthält. Statt Hefe ist Sauerteig zu verwenden und als Geschmacksverbesserung eine ganz geringe Menge Kümmel, Fenchel oder Anis zuzusetzen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 979—80. 25/9. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel etc. in Wien.) WOY.

Leo v. Schmölling, *Zur Kenntnis des Cedernnufsöles.* Das bisher ausschliefslich als Speiseöl dienende Öl der Nüsse der sibirischen Ceder, Pinus cembra, ist bisher nur von KRYLOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 924; C. **99**. I. 592) untersucht. Es ist swl. in k. A., CS_2, Bzl., schon in der Kälte in jedem Verhältnis l. in PAe., Chlf. Aceton, Amylalkohol in der Wärme l. in Ä., CS_2, Bzl. Vf. fand an einem etwa 1 Jahr alten Öle D. 0,330, HEHNER'SCHE Zahl 91,97, Verseifungszahl 191,8, Jodzahl 159,2, Säurezahl 3,25, Glyceringehalt 10,31%. Flüchtige Fettsäuren 3,77%, freie Fettsäuren 1,6%, Gesamtmenge der Fettsäuren 95,74%. Mittleres Molekulargewicht 280, Unverseifbares 1,3 %. Die Fettsäuren, E. 11,3°, hatten Jodzahl 161,3, Säurezahl 193,0, mittleres Molekulargewicht 290, flüssige Fettsäuren 87,0% mit der Jodzahl 184,0. Die flüssigen Fettsäuren bestehen aus vornehmlich Linolsäure, sehr wenig Linolensäure, etwas Ölsäure. Die Temperaturhöhung des Cedernnufsöles nach MAUMENÉ, in der Modifikation von ARCHBUTT, ist 98° (Chem.-Ztg. **24**. 815. 26/9. Petersburg.) WOY.

Adolf Beythien, *Bericht über die Thätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899.* Untersucht wurden 1856 Proben, hiervon

Digitized by Google

606=33 % beanstandet. *Bier.* In Dresden wurden 157 Biersorten getrunken. Ein Weizenmalsbier war ein mit Rohrzuckerlsg. versüfstes einfaches Bier und wurde für verfälscht erklärt. Ein als „Süfser Weizenmals-Extrakt" durch Verdünnen von Kulmbacher Bier, unter Zusatz von Rohrzucker und Saccharin hergestelltes Getränk wurde vom Landgericht nicht für Bier, sondern für ein dem Bier ähnliches Getränk erklärt, bei welchem der Saccharinzusatz nicht strafbar sei. *Butter.* Eine Probe mit der Verseifungszahl 233 und der REICHERT-MEISSL'SCHEN Zahl 28,38 gab die Sesamölrk. Der Fälscher gab zu, 10 Pfund Butter mit 3 Pfund Margarine vermischt zu haben. Eine Probe Margarine hatte nicht den vorgeschriebenen Gehalt von Sesamöl. Von 30 *Wurstproben* waren 17 gefärbt, 5 davon mit Karmin, die anderen mit Teerfarbstoffen. In allen Fällen trat Bestrafung ein. Ein Zusatz von Mehl zu Würsten wird in Dresden als Verfälschung behandelt werden, nachdem der Rat eine Warnung erlassen hat. Ein *Citronensaft* war zwar echt, aber durch 0,025 g Salicylsäure in 100 ccm Saft konserviert, während der terpentinartige Geruch durch eine geringe Menge verharzten Citronenöls bedingt war. Ein als *Himbeersirup* zu 28 Pf. das Pfund verkauftes Prod. war eine Mischung von Rohrzucker und Stärkesirup, durch den Azofarbstoff Neucoccin gefärbt und mit Himbeeressenz, welche durch Dest. völlig ausgepreſster Himbeertrester mit Wasserdämpfen erhalten war, parfümiert. Eine andere Probe enthielt 90 % Kapillärsirup. Eine Probe eingekochter *Preiſselbeeren* enthielt beträchtliche Mengen einer fremden Frucht, anscheinend einer Steinfrucht. Ein *Kunsthonig* bestand aus 33,5 % Stärkesirup, 27,5 % Rohrzuckersirup und 39 % Honig. Ein *Medizinalkakao* war ein unverfälschter, aber ganz gewöhnlicher Kakao, dessen Bezeichnung durch nichts gerechtfertigt erscheint. Als Schokoladensirup wurde ein dünnfl. und durchsichtiger Sirup von dunkelbrauner Farbe verkauft, der durch Auflösen von 50 Teilen minderwertiger, schalenhaltiger Schokolade in 30 Teilen W. unter Zusatz von 20 Teilen Stärkesirup hergestellt war und 40 Pf. das Pfund kostete. Bei der *Milchkontrolle* wurden für 276 Fälle 5111 Mark Strafen verfügt und gleichzeitig 2168 Mark Untersuchungsgebühren berechnet. Zur Prüfung der Backfähigkeit von *Mehlen* hat SELLNICK's Artopton, ein App. für Backverss. im Kleinen, gute Dienste geleistet. Zwei als giftfrei verkaufte *Kindertuschkasten* enthielten giftige Farben, namentlich Schweinfurter Grün.

LAIRITZ'SCHE *Waldwoll-Essenz* ist ein schwacher, spirituöser Auszug von Fichtennadeln, *Waldwollöl* ein Koniferenöl, *Persianer Glanz* eine schwach alkal. wss. Emulsion von Mandelöl. Ein Putzöl für Metallgegenstände war eine Auflösung von 5 g Quecksilbernitrat in 100 Teilen 17 % Salpetersäure. (Bericht vom Vf.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Koenigsberger, *Das färbende Medium im Rauchquarz.* WÖHLER kritisierte (S. 137) die vom Vf. ausgeführte Bestimmung des Gewichtsverlustes des Rauchquarzes durch Glühen. Indem der letztere nun die Kautelen schildert, unter denen seine Verss. ausgeführt wurden, kommt er zu folgendem Schluſs: „Daſs die so gefundenen Mengen von CO_2 u. W. nur $^1/_{10}$ der von v. KRAATZ-KOSCHLAU u. WÖHLER angegebenen sind, erklärt sich einfach dadurch, daſs diese Autoren nur den einen Vers. mit gefärbtem Rauchquarz ausführten u. deshalb die gesamte von der groſsen M. feingepulverten Quarzes adsorbierte (ganz abgesehen von den in den stets vorhandenen Einschlüssen enthaltenen Mengen, die überhaupt nicht eliminiert werden können) Wasser- und Kohlensäuremenge als Verbrennungsprodd. auffaſsten." (Chem.-Ztg. **24**. 794.) HAZARD.

G. Linck, *Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Muthmann zu meinen krystallographischen Abhandlungen.* Als Antwort auf die Bemerkungen des Herrn

Digitized by Google

MUTHMANN zu Vf.'s krystallographischen Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1771, C.**1900**.II. 347) wiederholt Vf. kurz die Ergebnisse seiner Arbeiten u. weist W. MUTHMANN's Unterstellungen bezüglich seiner Rechnungsweise als unbegründet zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2284—87. 17/7. [1/10.]. Jena). RUFF.

Giulio Elter, *Ein eigenartiges Vorkommen von Euphotid in der Nähe von Spezia.* Der Euphotid in Spezia, ein Verwitterungsprod. des Feldspats, ist ein Aluminiumsilikat, in welchem SiO_2 beständig und absolut frei vorhanden ist, so daſs man durch Behandlung auf nassem Wege mit Na_2CO_3 eine vollständige Abscheidung des Al_2O_3 bewirken kann. Die geringe, ca. 1% betragende Menge Eisenoxyd läſst sich aus dem Euphotid durch Magnete entfernen, so daſs man leicht ein fast chemisch reines Al_2O_3 erhält. (Chem.-Ztg. **24**. 812. 26/9. Turin.) WOY.

W. F. Hillebrand und **F. L. Ransome**, *Carnotit und mit ihm vergesellschaftete Mineralien im westlichen Colorado.* FRIEDEL und CUMENGE analysierten (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 532—34; C. **99**. I. 898) die V, U und K enthaltende Imprägnation eines Sandsteines, gaben derselben die empirische Formel $2U_2O_3,V_2O_5.K_2O.3H_2O$ und nannten sie Carnotit. Die Vff. der vorliegenden Arbeit untersuchten den Stoff näher und fanden, daſs das V darin sowohl als fünfwertiges Element mit U vereinigt, wie ohne U als dreiwertiges Element in einem wl. Silikat enthalten ist. Die sorgfältige Analyse führte zu der ungeheuerlichen Formel: $H_{467}R^{I}_{86}R^{II}_{114}R^{III}_{485}Si_{727}O_{2573}$, infolgedessen kommen die Vff. zu folgenden Schlüssen: Der sogenannte Carnotit ist wahrscheinlich ein Mineralgemisch, dessen genauere Zus. noch vollkommen unbekannt ist. Statt ein Urankaliumvanadat zu sein, ist er stark Ca- u. Ba-haltig. Innig mit ihm vermischt und durch ihn verborgen ist eine amorphe Substanz — ein Silikat oder ein Silikatgemisch, welches dreiwertiges, wahrscheinlich Al ersetzendes V enthält. — Die Carnotitlager haben trotz ihrer weiten Verbreitung wohl allenthalben eine oberflächliche, auf rezente Entstehung deutende Lagerung. Das grüne Bindemittel mancher Sandsteine bei Placerville, Col., ist ein kryptokrystallines Al-V-K-Silikat, welches dem Roscoelith ähnelt, aber Al_2O_3 u. V_2O_3 im umgekehrten Verhältnis enthält. Es macht bisweilen 25% des Sandsteines aus und enthält nahezu 13% V_2O_3, so daſs dieses im Höchstfalle 3,5% des Sandsteines bildet. — Bis jetzt sind solche V-reiche Sandsteine nur bei Placerville bekannt geworden u. sollen daselbst auf V verarbeitet werden. Carnotit ist denselben nur in geringer Menge beigemischt. — Andere Sandsteine verdanken ihre glänzend-grüne Färbung dem Cr, während das stumpfe Grün noch anderer Sedimente weder von Cr, noch V herrührt. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **10**. 120—44. U. St. Geological Survey.) HAZARD.

G. P. Merrill und **H. N. Stokes**, *Ein neuer Meteorstein von Allegan, Michigan, und ein neues Meteoreisen von Mart, Texas.* Der Meteorstein fiel am 10. Juli 1899 früh kurz nach 8 Uhr, mag mindestens 70 Pfund gewogen haben, zerbrach aber beim Aufschlagen, so daſs das gröſste in den Besitz des Nationalmuseums gelangte Stück nur 62½ Pfund wiegt. Wie heiſs der Stein beim Fallen war, geht daraus hervor, daſs die getroffenen Grashalme und erdigen Teilchen deutliche Eindrücke auf ihm hinterlassen haben. Auf der Bruchfläche sieht man reichliche, schön kugelige Chondren, die höchstens 5 mm Durchmesser erreichen, gelegentlich sich (vielleicht gegenseitig) mit Eindrücken versehen haben, meist dunkelgrau, vereinzelt aber auch grünlichweiſs gefärbt sind. Diese Chondren des sehr zerbrechlichen, zwischen den Fingern zerreiblichen Steins bestehen entweder aus Enstatit in der häufig beschriebenen Form, oder aus bisweilen idiomorphem, in schwarzes Glas eingehülltem Olivin oder endlich augenscheinlich aus völlig strukturlosem Enstatit, in welchem Falle sie die erwähnte grünlichweiſse Farbe aufweisen. Häufig sind die Chondren zerbrochen, und die Beobachtung zeigt, daſs das Zerbrechen bereits vor dem Aufschlagen auf die Erde

Digitized by Google

stattgefunden hat. Aufser den Chondren sieht man mit bloſsem Auge noch Eisen und dunkelgraues Silikatmaterial in der hellgrauen, aschenartigen Grundm. eingebettet. Die Grundmasse ist ein Gemenge von stets fragmentärem Olivin u. Enstatit mit eingestreutem, metallischem Eisen, Eisensulfid und Chromeisen. Feldspat lieſs sich nicht erkennen, was von Thonerde u. Alkalien vorhanden ist, mag daher dem Enstatit beigemengt sein, und die ganze Steinmasse aus nahezu gleichen Teilen stark eisenhaltigem Olivin und Enstatit bestehen. In der Kruste wurde schwarzes Glas beobachtet, welches auch dem staubfeinen Teile der Grundm. nicht zu fehlen schien. Für die chemische Unters. wurde vermittelst des Magneten eine von metallischem Eisen freie Portion (1) von der eisenhaltigen (2) gesondert, welch' letztere aus 82,748% Metall u. 17,48% Steinmasse bestand. Als Zus. der gesamten vorhandenen steinigen M. ergiebt sich (3), als durchschnittliche Zus. des ganzen Meteorsteins (4), u. die prozentische Zus. des Metalls ist gleich (5), D. 3,905.

Das Meteoreisen von Mart wog 15¾ Pfund und wurde 1898 gefunden. Ein 456 g schwerer Abschnitt kam in das Nationalmuseum, das übrige gehört der Baylor University, Waco, Texas. Starke Verwitterung (namentlich des Troilits) läſst schlieſsen, daſs das Eisen schon lange auf der Erde liegt. Das Ätzen lieferte vorzügliche Widmannstätten'sche Figuren und lieſs erkennen, daſs das Eisen ziemlich grob krystallisiert ist und zur Gruppe der oktaëdrischen gehört. Die chemische Zus. ist unter (6) angegeben; danach mag es bestehen aus:

	Nickeleisen (Fe, Ni, Co, Cu) 98,31				Schreibersit 1,06		Troilit 0,05		Chromit Sp.		Fe_2O_3 Sp.	
	Fe	Cu	Ni	Co	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	FeS	MnO
1.	—	—	—	—	45,60	0,11	0,35	3,04	0,66	11,11	6,79	0,25
2.	75,65	0,038	6,51	0,55	8,18	—	0,07	1,32	0,21	1,84	0,68	—
3.	—	—	—	—	45,42	0,10	0,35	3,31	0,69	11,02	6,57	0,23
4.	21,09	0,01	1,81	0,15	34,95	0,08	0,27	2,55	0,53	8,47	5,05	0,18

	NiO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O bei 110°	H_2O über 110°	Summe
1.	Sp.	2,26	28,82	0,32	0,92	Sp.	0,08	0,26	100,58
2.	—	0,39	4,85	—	—	—	—	—	100,228
3.	Sp.	2,24	28,60	0,30	0,86	Sp.	0,07	0,24	100,00
4.	Sp.	1,73	21,99	0,23	0,66	Sp.	0,06	0,19	100,00

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Cr	Summe
5.	91,42	7,87	0,66	0,046	—	—	—	99,996
6.	89,68	9,20	0,33	0,037	0,158	0,017	Sp.	99,422.

(Proceedings of the Washington Academy of Sciences **2**. 41—68.) Hazard.

Analytische Chemie.

U. Antony und **E. di Nola**, *Studium über die Methode von Berthier zur Bestimmung des Wärmeerzeugungsvermögens der festen Brennstoffe.* Eine Fehlerquelle der Berthier'schen Methode zur Bestimmung des Brennwertes der Brennstoffe liegt angeblich darin, daſs beim Schmelzen derselben mit Bleiglätte flüchtige Prodd. entweichen, die sich der Rk. entziehen. Durch eingehende Verss. mit den verschiedensten Brennstoffen und Brennstoffgemischen stellten Vff. fest, daſs bereits die Temperatur, bei der die Reduktion der Bleiglätte beginnt, erreicht wird, ohne daſs irgend welche flüchtigen Prodd. auftreten. Voraussetzung ist allerdings, daſs man langsam und in geeigneter Weise mit den geeigneten, von Vff. näher beschriebenen App. erhitzt. — Bei dem Prozeſs Berthier wird jedoch die Bleiglätte nicht nur von dem

Digitized by Google

im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoff, sondern auch von dem darin in meist allerdings nur in geringen Mengen vorhandenem verfügbaren Wasserstoff reduziert. Um diesen letzteren nach dem BERTHIER'schen Verf. zu bestimmen, läfst sich anscheinend vorteilhaft Bleifluorid verwenden, das wohl von dem freien Wasserstoff, aber nicht von dem Kohlenstoff, wie ein Vers. mit Glukose ergab, reduziert wird. Die Reduktion vollzieht sich wie bei dem gewöhnlichen BERTHIER'schen Verf., jedoch mufs man Tiegel aus reinem Graphit verwenden. Durch Kombination der beiden Prozesse kann man dann gemäfs der Gleichung:

$$P = \frac{p_C}{34{,}5} \cdot 8083 + \frac{p'_H}{103{,}5} \cdot 29367 \text{ (Cal.)}$$

wo p_C das durch Reduktion der Bleiglätte, p'_H das durch Reduktion des Bleifluorids erhaltene Blei bedeutet, genauer das Wärmeerzeugungsvermögen eines Brennstoffes berechnen. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 218—24. 1/10. [5/6.] Pisa. Chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Arthur Borntträger, *Kontrolle der Normallaugen und -säuren.* PETERSEN hat (S. 171) die Bernsteinsäure als Urtitersubstanz für Laugen empfohlen; MOHR-CLASSEN sowie LUNGE sprechen sich für Soda, SALZER für Borax aus. Dem gegenüber hält Vf. immer noch das saure weinsaure Kalium, den Weinstein, für die reinste, sicherste und bequemste Urtitersubstanz. KOH ist besser als NaOH, weil letzteres Glas mehr angreift. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 975—76. 25/9. Landw. Versuchsstat. Palermo.) WOY.

A. Smits, H. Raken u. **P. C. E. Meerum Terwogt**, *Über eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kohlenoxyd im Leuchtgas.* Vff. benutzen das Prinzip von NICLOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 746; C. **98**. I. 904), CO durch Überleiten über Jodsäure bei 150° in CO_2 zu verwandeln unter Freiwerden von Jod. Nach GAUTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 793; C. **98**. I. 960) wirken hierbei auch C_2H_4 u. C_2H_2 ein, sind daher vorher durch rauchende Schwefelsäure zu entfernen. Als App. dient ein U-Rohr, das mit ca. 8 g J_2O_5 und Asbest gefüllt wird, und dem zwei zweimal rechtwinklig gebogene Röhrchen angeschmolzen sind. Wird das von CO_2, schweren KW-stoffen und O befreite Leuchtgas durch die auf 150—180° erhitzte Pipette durchgeleitet, so sublimiert das freigewordene Jod in das eine Röhrchen, die gebildete CO_2 wird in der KOH-Pipette absorbiert. Die wahrgenommene Kontraktion entspricht der CO-Menge. Die Tension des Joddampfes kann unberücksichtigt bleiben. Um die Pipette für eine folgende Bestimmung brauchbar zu machen, wird das Jod durch Erwärmen der Röhrchen und Durchleiten eines Luftstromes entfernt. H und CH_4 reagieren bei 150—180° nicht mit J_2O_5.

Werden in 100 ccm Leuchtgas *a* Kubikzentimeter durch KOH, *b* durch rauchende Schwefelsäure, *c* durch Phosphor, *d* durch J_2O_5, *e* durch Palladium absorbiert, so erfordern die gefundenen Werte für H und CH_4 eine Korrektion. Der wirkliche Wasserstoffgehalt ist $\frac{e}{A}(A+p) - \frac{p+q}{5}$%, der wirkliche CH_4-Gehalt $\frac{g}{f}\left(\frac{A+p}{A}\right)$. $(A+q-e)$%, worin $A = 100 - (a+b+c+d)$, p das Vol. der J_2O_5-Pipette, q das der Pd-Pipette ist u. f das nach der H-Absorption zurückgebliebene Gasgemenge, g die scheinbaren Kubikzentimeter CH_4 darin bedeuten. Es ist vorteilhaft, p und q möglichst klein zu wählen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1002—4. 2/10. Chem. Lab. d. Univ. Amsterdam.) WOY.

L. W. Winkler, *Zur Analyse von Salzgemengen.* Verfasser empfiehlt, zur Abkürzung der sogen. indirekten Analyse so viel Substanz abzuwägen, dafs aus der beim Titrieren verbrauchten Menge der Lösung die prozentische Zusammensetzung direkt ersehen werden kann. Z. B. giebt bei Einwage von 0,1996 g KBr+KCl jedes 0,1 ccm über 16,76 ccm $^1/_{10}$ normale Silberlösung 1% KCl an. Verfasser teilt die

Digitized by Google

abzuwägende Menge für eine Reihe von Salzmischungen mit. (Chem.-Ztg. **24**. 816. 26/9. Budapest.) Woy.

H. Neubauer, *Eine abgekürzte Methode der Kalibestimmung in den Kalisalzen.* Verfasser hat unter Zugrundelegung der von Finkener in der 6. Auflage von Rose's Handbuch der analytischen Chemie II. 923 mitgeteilten abgekürzten Methode der Kalibestimmung folgende Arbeitsweise für die als „Kalisalze" bezeichneten verschiedenartigen Gemische von Sulfaten und Chloriden des Kaliums, Natriums, Magnesiums und Calciums ausgearbeitet. Von der in der üblichen Weise hergestellten wässerigen Lösung des Kalisalzes werden 25 ccm = 0,5 g Substanz direkt mit einigen Tropfen HCl und so viel Platinchloridlösung in einer gut glasierten geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, dafs nach Bildung des Doppelsalzes noch ein kleiner Platinüberschufs bleibt. Unnötig langes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Masse mit circa 1 ccm Wasser und zerreibt sie sorgfältig mit einem am Ende breit gedrückten Glasstab, setzt mindestens 30 ccm Alkohol von 93—96 Volumproz. in Portionen von 10 ccm zu und verreibt nach jedesmaligem Zusatz gründlich mit dem Glasstab. Bei Gegenwart von viel Na- und Mg-Sulfat nimmt die Salzmasse zunächst eine weiche, käsige Beschaffenheit an, wird aber schliefslich hart und krystallinisch. Man läfst die Schale bedeckt $^1/_2$ Stunde stehen, reibt von Zeit zu Zeit den Niederschlag durch. Sodann filtriert man durch ein in einem Platinkochtiegel befindliches Asbestfilter, indem man die Flüssigkeit möglichst dekantiert und mit verdünntem Alkohol unter gehörigem Verreiben mit dem Glasstab gründlich auswäscht. Man spült nun die gesamte Salzmasse mit Alkohol in den Tiegel, verdrängt die letzten Reste von Alkohol durch Aufgiefsen von etwas Äther, den man durch rasches Durchsaugen von Luft verdunsten läfst, und erhitzt das Kaliumplatinchlorid nebst den noch vorhandenen anderen Salzen gelinde im Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas. Man leitet das Gas in nicht zu schwachem Strome durch einen durchbohrten Deckel in den Tiegel, erwärmt zunächst mit ganz kleiner Flamme, weil sonst leicht durch Dekrepitation der Krystalle und durch die Salzsäureentw. gerade zu Anfang Platinteilchen emporgewirbelt werden, und dadurch Verluste entstehen können, vergröfsert nach 5 Minuten die Flamme ein wenig, so dafs der Boden des Tiegels (also der angesetzte Platinschuh) in der Mitte nur eben sichtbare, ganz dunkle Rotglut zeigt. In diesem Zustande läfst man den Tiegel mindestens 20 Minuten, stellt dann das Gas ab, läfst den Tiegel erkalten, durchfeuchtet den Inhalt zunächst mit k. W., saugt sodann ca. 15 mal h. W. durch, bis die ll. Salze völlig ausgewaschen sind, füllt den Tiegel mit verd. 5%ige Salpetersäure voll und läfst dieselbe, ohne zu saugen, mindestens $^1/_2$ Stunde lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit wieder etwas nachgiefst. Bei sehr dichtem Filter mufs man allerdings durch Saugen etwas nachhelfen, so dafs die S. in der angegebenen Zeit etwa zweimal erneuert werden kann. Endlich saugt man die S. ab, wäscht gründlich mit h. W. nach, trocknet und glüht das erhaltene Platin. Das Gewicht desselben ergiebt, mit 0,481 08 multipliziert, die entsprechende Gewichtsmenge Kaliumoxyd [K_2O]. Es empfiehlt sich, die Behandlung mit Salpetersäure zu wiederholen, um ganz sicher zu sein, dafs alle Salze vollständig entfernt sind. Natürlich kann der Tiegel nun zur nächsten Kalibestimmung benutzt werden, ohne dafs es nötig ist, das Platin zu entfernen. Die Verss. und Erwägungen, welche zur Ausarbeitung der Methode in der gegebenen Form geführt haben, werden ebenfalls mitgeteilt. Salzsäure wurde deshalb nicht zum Auswaschen benutzt, weil Platinmohr in Ggw. von Salzen durch HCl in Form einer schwarzen Fl. gel. wird. (Z. anal. Ch. **39**. 481—502. September. Agriculturchemische Versuchsstation in Breslau.) Woy.

Julius Malkes, *Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn.* Vf. bringt die Methode von Stukawenkow in Erinnerung, welche völlig vergessen zu

Digitized by Google

sein scheint, sich aber durch Einfachheit und Genauigkeit auszeichnet. 500 ccm Harn werden mit 5 ccm Eiweifs aus einem Hühnerei versetzt, mit 15—20 Tropfen Essigsäure angesäuert, 15—20 Minuten auf dem Wasserbade gekocht, absitzen gelassen, vom Nd. dekantiert, der Rest filtriert und das Filter auf einem Thonteller einige Minuten liegen gelassen. Der Nd. läfst sich nun leicht vom Filter abnehmen, er wird in einen schmalen Cylinder gebracht, mit 50 ccm konz. HCl übergossen, eine Kupferspirale völlig in die Fl. eingetaucht und 14—16 Stunden stehen gelassen. Nunmehr wird die Salzsäure abgegossen, die Kupferspirale mit dest. W. abgespült, mit A. und Ä. gewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet, in ein Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser und doppelter Länge wie die Spirale eingebracht und mit einem Körnchen Jod vorsichtig gelinde erwärmt. Am k. Teil des Röhrchens setzt sich Quecksilberjodid als roter Ring ab, wenn man das Röhrchen beim Erwärmen vorsichtig um seine Axe gedreht hat. Aus der Breite des Ringes beurteilt man die Quantität des Quecksilbers. Zu diesem Zweck behandelt man bestimmte Mengen Harn z. B. je 500 ccm mit fortschreitenden Mengen Sublimat, ermittelt auf die oben angegebene Weise den Quecksilberjodidring in einem Glasröhrchen von einem und demselben Durchmesser, z. B. 5 mm, und erhält auf diese Weise eine Reihe von Glasröhrchen mit fortschreitend breiteren Quecksilberjodidringen, die einem bekannten Quecksilbergehalte entsprechen und als Skala dienen. (Chem.-Ztg. **24**. 816. 26/9. Moskau.) Woy.

Friedr. Bullnheimer, *Die Bestimmung von Wolfram in Erzen.* Die Bestimmung des Wolframs in reinen oder gut aufbereiteten Erzen bietet keine besonderen Schwierigkeiten; handelt es sich jedoch um sehr unreine, geringwertige Erze, so können bisweilen die Begleitmineralien, besonders Arsen und Phosphor die Bestimmung sehr erschweren. Bei geringhaltigen Wolframerzen hat sich folgender Gang gut bewährt: 1 — 2 g feingepulvertes Erz mischt man im Nickeltiegel mit 4 g Natriumsuperoxyd, steckt ein Stückchen Ätznatron, ca. 3 g in die Mischung, so dafs dasselbe den Tiegelboden berührt, und erwärmt nun zunächst über ganz kleiner Bunsenbrennerflamme, bis das Ganze durchweicht ist. Hierauf erhitzt man mit voller Flamme unter beständigem Umrühren, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist, und der Tiegelboden zu glühen beginnt. Wolframit schliesst sich so mit Leichtigkeit vollständig auf, während Zinnstein zum Teil unverändert zurück bleibt. Nach dem Erstarren der Schmelze bringt man den Tiegel samt Inhalt noch h. in ein mit W. versehenes Becherglas und spült nach erfolgter Lsg. in einen 250 ccm Kolben über. Ist die Lsg. durch Manganat grün gefärbt, so versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, filtriert die Hälfte durch ein Faltenfilter ab und versetzt mit 20 g Ammonnitrat. Hat sich letzteres gel., so läfst man ruhig stehen, bis sich Kieselsäure und Zinnsäure abgesetzt haben, und giebt dann erst eine zur Fällung der event. vorhandenen Arsen- und Phosphorsäure genügende Menge von Magnesiumnitratlsg. in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu.

Sowohl bei Ammonium, wie auch bei Magnesiumsalz ist das Nitrat anzuwenden, da Chlorid oder Sulfat beim späteren Fällen mit Mercuronitrat störend sind. Nach 6—12 stündigem Stehen filtriert man und wäscht den Nd. erst mit Ammoniak und dann mit W. aus. Es ist durchaus notwendig, Kieselsäure und Zinnsäure sich vor dem Magnesiumzusatze erst absetzen zu lassen, da sonst der Nd. leicht wolframhaltig ausfällt. Die ammoniakalische Lsg. wird nun mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und, falls sie sich dabei erwärmt hat, nach dem Erkalten mit 20—30 ccm Mercurinitratlsg. [200 g Mercuronitrat, 20 ccm konz. Salpetersäure und wenig W. schwach erwärmen, dann nach erfolgter Lsg. auf 1 Liter verdünnen und über Quecksilber aufbewahren] versetzt. Nach einigen Stunden stumpft man mit Ammoniak

Digitized by Google

bis zur schwach sauren Rk. ab und läßt stehen, bis die über dem dunklen Nd. stehende Fl. klar geworden ist. Man sammelt den Nd. auf dem Filter und wäscht denselben mit mercuronitrathaltigen W. gründlich aus. Wenn in der angegebenen Weise verfahren wird, geht der Nd. niemals durch das Filter, und es bleiben auch die Waschwasser stets klar. Nach dem Trocknen verascht man das Filter erhitzt unter dem Abzuge über der Bunsenflamme und glüht dann heftig auf dem Gebläse unter Luftzutritt bis zur Gewichtskonstanz. Bei Ggw. von viel Molybdän vermischt man den Tiegelinhalt nach dem erstmaligen starken Glühen mit NH_4Cl und glüht weiter heftig. (Chem.-Ztg. **24**. 870—71. 10/10. Chemisches Laboratorium der Metallurg. Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.) Woy.

Randolph Van Liew, *Über Verluste bei der Bestimmung des Goldes und Silbers in Kupferbarren, die Ursachen dieser Verluste und eine Methode zur Vermeidung derselben.* In Kupferbohrspänen derselben Herkunft und bei sorgfältigster Probenahme hatten bei den Silbergehaltsbestimmungen neun Chemiker mit der Ansiedeprobe Differenzen bis 6,06% vom Durchschnittswerte ohne Korrektur, fünfzehn Chemiker mit der vereinigten nassen und trocknen Probe ohne Korrektur bis 8,25%. Eine Korrektur, welche nur die durch Kapellenzug und Verschlackung hervorgerufenen Verluste berücksichtigte, ließ die ersten Werte um 4,43%, die letzten um 2,52% zu niedrig erscheinen. Bei Goldbestimmungen betrug die größte Abweichung 96,4% vom Durchschnittswerte, die durchschnittliche Abweichung 21,8%.

Vf. hat Unterss. über die Art der Silber- und Goldverluste angestellt. Während des Abtreibens wird der Silberverlust sehr bedeutend durch die Beschaffenheit der Kapellen beeinflußt. Er betrug bei Kapellen aus mäßig grober Knochenasche 1,6%, bei solcher aus extrafeiner 0,98%. Der Verlust beim Ansieden war 0—0,2%. Die wegen ihrer günstigen Resultate angenommene Methode bestand darin, daß die dreifach zu je einer Probiertonne ausgewogenen Proben durch ein Gemisch von 200 ccm W. und 100 ccm Salpetersäure D. 1,42 gel., durch NaCl gefällt und filtriert werden. Jedes Chlorsilberteilchen wird bis in die Spitze des Filters hineingewaschen, der Chlorsilberkegel mit 4—5 g Probierblei bedeckt und die Filter in einer kühlen Muffel nur bis zum Verschwinden der gelben Flamme verbrannt, worauf man die Scherben herausnimmt und dte verbliebene Kohle außerhalb des Ofens und bei einer solchen Temperatur abglimmen läßt, daß bei der Reduktion des Chlorsilbers keine Silberverflüchtigung stattfinden kann. Die bei sechs derartig ausgeführten Proben beobachteten Silberverluste betrugen 1,2—2,2%, durchschnittlich 1,7%.

Vf. hat ferner festgestellt, daß Gold in der Wärme durch ein Gemisch von Salpetersäure und Salpetrigsäurehydrat stark angegriffen wird, in der Kälte dagegen nur wenig. Die doppelt zu je einer Probiertonne ausgewogenen Kupferproben werden an einem kühlen Ort mit 350 ccm sehr kaltem W. und 100 ccm Salpetersäure von 1,42 D. behandelt. Die Auflösung des Kupfers geht unter diesen Umständen sehr langsam vor sich, man muß nach 18—20 Stunden durch einen, je nach der Feinheit der Bohrspäne oder Granalien zwischen 0 ccm und 30 ccm schwankenden Zusatz von Salpetersäure (1,42 D.) den Rest des Kupfers zur Auflösung bringen, welche nach 24—26 Stunden vollendet ist. Die nitrosen Dämpfe entfernt man statt durch Erhitzen durch Durchleiten gepreßter Luft in etwa 20—30 Minuten. Man fällt durch NaCl und verfährt weiter wie oben. Der Goldverlust geht nunmehr nur noch bis 0,5%. (Eng. and Min. Journ. New-York. **69**. 469 und 498 durch Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59**. 392—94 und 405—7.) Woy.

L. D. Godshall, *Das Probieren von kupferhaltigen Materialien auf Gold und Silber.* Man bedient sich hierfür des trockenen oder nassen Weges. Ersterer besteht in Ansieden und Abtreiben, Wiederholung des Ansiedens bei sehr kupferreichen Substanzen, Probieren der Schlacken und der Kapellen und Zusammenrechnen des Ge-

Digitized by Google

samtgehaltes an Silberkörnern, Bestimmung des in letzteren zurückgehaltenen Kupfers und Abziehen der Menge desselben von den ursprünglichen Gesamtsilberkönigen. Für den nassen Weg löst man das Material in Salpetersäure, verd. die Lsg., sammelt das feine ungelöste Gold in Bleisulfat, durch Zusatz von Bleiacetat und Schwefelsäure gebildet, an, läfst 12 — 24 Stunden stehen, filtriert, schlägt aus dem Filtrat das Silber als Chlorid oder Bromid nieder, sammelt dieses in Sulfat oder Bromid von Blei an, läfst absetzen, filtriert, trocknet den Inhalt beider Filter und siedet denselben an. Oder man löst in Salpetersäure, raucht die Lsg. mit Schwefelsäure ab, verd. und leitet ganz kurze Zeit H_2S ein. In Lsg. gegangenes Gold wird durch das Kupfersulfid unl. gemacht. Man filtriert. Der getrocknete Inhalt des Filters wird nach dem Verbrennen des letzteren im niederen Teile der Muffel auf gewöhnliche Weise angesotten. (Transaction of the Amer. Inst. of Min. Engin. Washington Meeting. Februar 1900 durch Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59**. 455. Spokane Washington.) Woy.

L. Spiegel, *p-Nitrophenol als Indikator*. Auch die verdünntesten Lsgg. von *p-Nitrophenol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, zeigen mit Spuren alkal. Fll. noch eine sehr deutliche Gelbfärbung. Da diese Rk. — entgegen den älteren Angaben — von CO_2 nicht beeinträchtigt wird, so kann das p-Nitrophenol zum Ersatz des Methylorange, vor welchem es den schärferen Farbenumschlag voraus hat, als Indikator verwendet werden. Der Vf. giebt Belegtitrationen mit Soda, Phosphaten und Borax, für welche eine 2—5%ige alkoh. Lsg. des aus W. umkrystallisierten Reagenzes diente. — Bezüglich der Boraxtitration ist zu bemerken, dafs dieselbe nur mit dem krystallisierten Salz gelingt; bei geschmolzenem Borax zeigt p-Nitrophenol — wie auch Methylorange — ein abweichendes Verhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2640—41. 1/10. [23/7.*] Privatlab. d. Vf.'s. Berlin.) Stelzner.

G. Ambühl, *Zur Frage der Übereinstimmung der gewichtsanalytisch ermittelten mit der berechneten Milchtrockensubstanz*. Entgegen der Mitteilung von Reinsch und Lürich (S. 695) hat Vf. unter 116 Bestimmungen bis 2 Tage alter Milch ohne Ausnahme sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Trockensubstanz festgestellt. 96,5 % der Bestimmungen zeigten weniger als 0,1 % Differenz, je eine 0,12 — 0,13 — 0,15%. Die Wägung der Milch geschieht mittels einer Müller'schen Milchwage mit flacher, genau kontrollierter Skala von 5 mm Gradlänge, die Fettbestimmung mit dem Gerber'schen Acidbutyrometer. Zur Bestimmung der Trockensubstanz werden geschlossene Dosen aus Weifsblech von 5,5 ccm Durchmesser mit flachem Boden ohne Randrille verwendet. In eine getrocknete und gewogene Dosse werden mittels der Pipette 10 ccm Milch eingefüllt, mit aufgelegtem Deckel gewogen, auf dem Wasserbade ohne Zusatz abgedampft und während 2½ Std. im Dampftrockenschrank vollends getrocknet. (Chem.-Ztg. **24**. 871 — 72. Kantonslaboratorium in St. Gallen.) Woy.

Henrik Bull, *Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette*. Vf. hat gefunden, dafs Glyceride durch absolutes Natriumalkoholat gar nicht verseift werden, sondern W. unbedingt zugegen sein mufs, damit die Verseifung erfolgen kann. Der vom Vf. in seiner Arbeit (ChZ. **23**. 1043; C. **1900**. I. 231) für absoluten A. gehaltene A. zur Lsg. des Natriums scheint 96%iger A. gewesen zu sein. Ein Wassergehalt des A. von 4% ist für die beabsichtigten Zwecke am günstigsten. Nach 1½ jährigem Stehen zeigten die untersuchten Thrane eine Abnahme der stark ungesättigten Fettsäuren.

Vermischt man wasserfreies Natriumalkoholat mit einem fetten Öle, so bildet sich ein Mononatriumglycerat und Fettsäureäthylester, indem auf 1 Mol. Glycerid 1 Mol. Natriumalkoholat in Rk. tritt, während eine Verseifung 3 Mol. NaOH nötig haben würde. Die Umsetzung ist eine fast momentane und kann zur Darst. von

Digitized by Google

Fettsäurerestern im Groſsen dienen. Ferner kann man mit ihrer Hilfe den Wassergehalt in AA. bestimmen, indem man 5 ccm wasserfreies fettes Öl, 10 ccm absoluten A. u. Alkoholat und den zu prüfenden A. am Rückfluſskühler kocht und die Abnahme der Alkalität durch Titration feststellt.

Ferner läſst sich auf die B. des Natriumglycerats eine titrimetrische Bestimmung des Glycerins in Fetten gründen. In einem ziemlich hohen, auf 50 ccm graduierten Gefäſs wägt man ca. 3 g Fett ab, giebt 3 ccm doppelt n. Natriumalkoholat zu, verschlieſst mit einem trockenen Stopfen, vermischt durch Schütteln und erwärmt ca. $^1/_2$ Stunde im 70° w. Wasserbade. Nach $^1/_2$ stündigem Abkühlen an der Luft giebt man mit der Pipette ca. 25 ccm trockenen Ä. hinzu, schüttelt kräftig um und füllt bis zur Marke mit Ä. auf. Der Inhalt wird jetzt durch Neigen der Röhre sorgfältig vermischt. Nach ca. 3 stündigem Stehen hat sich das Natriumglycerat völlig zu Boden gesetzt, und die obenstehende Lsg. ist völlig klar. Man hebt nun mittels einer Pipette 25 ccm der klaren Lsg. ab, fügt ca. 10 ccm A. und einige Tropfen Phenolphtaleïnlsg. hinzu, titriert mit 10/n. Salzsäure, bis die rote, aber nicht eine etwas vorhandene braune Farbe verschwunden ist, die durch Ggw. von Oxyfettsäuren bedingt ist. Der in der Röhre verbliebene Rest wird in gleicher Weise titriert, mit dem einzigen Unterschiede, daſs man zweckmäſsig gleich 5 ccm $^1/_2$/n. Salzsäure zugiebt. Die Menge des vorhandenen Glycerins ergiebt sich aus der Differenz der gebrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. Salzsäure durch Multiplizieren mit 0,0092. Die Schwierigkeit bei der Analyse bietet das Erkennen des Farbenumschlages der Titrierfl. Durch Wasserzusatz wird das Glycerat in Glycerin und NaOH zers., letzteres verseift dann das anwesende fette Öl. Das Natriumglycerat wirkt also dem Natriumalkoholat analog, es verseift nur in Ggw. von W.

Schlieſslich kann die Rk. zwischen Natriumalkoholat und Fetten zur Darst. von absolutem A. dienen. Man bestimmt nach der oben angeführten Methode die im A. vorhandene Menge W., löst dann die entsprechende Menge Na oder Natriumalkoholat im A. auf, giebt einen Überschuſs eines möglichst neutralen fetten Öles zu, erwärmt kurze Zeit am Rückfluſskühler und destilliert den A. ab. (Chem.-Ztg. **24**. 814—15. und 845—46. 26/9. und 3/10. Versuchsstation für Fischereiprodukte in Bergen.) Woy.

Dioscoride Vitali, *Wie man Bariumverbindungen als Ursache einer Vergiftung erkennen kann.* Die Unterss. werden mit dem Mageninhalt und mit dem von den Vergifteten Erbrochenen angestellt. Man stellt fest, ob das Untersuchungsmaterial alkal. reagiert, behandelt es mit W. bis zur Erschöpfung und filtriert. Ist das Filtrat alkal., so kann eine Vergiftung mit Ätzbaryt vorliegen. In diesem Falle wird das Barium aus dem Filtrat durch CO_2 gefällt, das Carbonat auf dem Filter gesammelt, gewaschen und identifiziert. Ist Bariumsulfid zur Vergiftung verwendet worden, so muſs es sich gleichfalls in der wss. Lsg. befinden und hier mittels H_2SO_4 durch die B. von Bariumsulfat und H_2S nachgewiesen werden. Auch Chlorid, Nitrat u. Acetat des Bariums gehen in wss. Lsg. über. Um diese einzeln nachzuweisen, dampft Vf. die Lsg. stark ein und behandelt sie dann mit Lithiumcarbonat. Hierdurch wird das Barium als Carbonat ausgefällt und kann so gewonnen u. nachgewiesen werden, während Chlorid, Nitrat und Acetat des Lithiums in Lsg. gehen. Man dampft diese Lsg. zur Trockne und nimmt den Rückstand mit einem Gemisch gleicher Teile von A. u. Ä. auf. In diesem Mittel l. sich nur die Lithiumsalze, nicht aber die Alkalisalze; dampft man also die A.-Ä.-Lsg. ein, so erhält man einen Rückstand von Lithion gebunden an diejenigen SS., an welche das Barium vorher gekettet war, und kann so nachweisen, ob dasselbe als Chlorid, Nitrat oder Acetat in Anwendung gekommen ist. Das Barium kann endlich als Carbonat verwendet worden sein. In diesem Falle wird die wss. Lsg. etwas $BaCl_2$ enthalten, sich aber im Rückstand auch

Digitized by Google

noch unangegriffenes $BaCO_3$ finden. Man behandelt darum den gut gewaschenen Rückstand mit verd. HCl und beobachtet etwaige Entw. von CO_2 und das Auftreten von $BaCl_2$ im Filtrat. (Boll. Chim. Farm. **39**. 629—32. Sept. [Aug.] Bologna. Univ.-Inst. f. Pharm. u. Toxikol. Chem.) FROMM.

Adolf Heinemann, *Beitrag zur Prüfung des Leimes.* Bei der Prüfung des Leimes sollten nur jeweilig diejenigen Eigenschaften des Materials geprüft werden, auf welche es beim späteren Verbrauch im Grossen ankommt, z. B. Verhalten bei der Papierleimung, Gallertfestigkeit, Klebkraft. Zur Beurteilung der Klebkraft bedient sich Vf. eines Verf., welches darauf hinausläuft, zu bestimmen, in welcher Verdünnung der zu prüfende Leim gerade noch klebt. Vf. geht von einer 1%igen Lsg. seines Leimtypus aus und vergleicht den zu prüfenden Leim damit. Stücke aus mittelstarkem, gut geglättetem Kartonpapier werden in Streifen von $10 \times 8^3/_4$ cm geschnitten und $6^1/_4$ cm, also etwa $^2/_3$ der Länge, mit Leimlösung bepinselt. Darauf wird dann überlappend ein trockener, gleich grofser Streifen gelegt und genau 1 Min., bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit auch wohl $1^1/_2$ oder 2 Min., unter Druck (5 Pfund) getrocknet. Dann werden die Streifen eingeklemmt und geprüft, ob sie ein Gewicht zu tragen im stande sind. Meist tragen sie in der Nähe der kritischen Verdünnung entweder ziemlich viel (bis zu 30 Pfund mit Leichtigkeit) oder garnichts. Durch Verdünnen oder Verstärken der Lsg. des zu untersuchenden Leimes findet man sehr schnell direkt vergleichbare Lsgg. von gleicher Klebkraft und gleichem technischen Werte. Zumal wenn es sich nur darum handelt, festzustellen, ob die Lieferungen probegemäfs ausfallen, erhält man durch diese einfache schnell auszuführende Prüfung sofort ein praktisch verwendbares Resultat. (Chem.-Ztg. **24**. 871. 10/10. Boston.) WOY.

Neue Patente.*)

Kl. 12 h. Nr. 114193 vom 18/8. 99. [13/10. 1900].

The General Elektrolytiq Parent Company limited, Farnworth, Widnes, *Elektrodeneinrichtung.* Die Einrichtung bezweckt, den Stromzuleiter u. seine Verb. mit der z. B. aus Kohle bestehenden Anode mit Hilfe von Öl und dergl. in bekannter Weise gegen jedwede zerstörende Einw. des Elektrolyten zu schützen. Zu dem Ende ist der Leiter von einem mit Öl gefüllten Behälter umschlossen, durch dessen Wandungen hindurch die Verb. des Leiters mit den Anoden vermittelnde u. gegen diese durch isolierte Schraubenbolzen angedrückte, durchbohrte Klötzchen aus Kohle und dergl. hindurchgesteckt sind, wobei die aufsen liegenden Anoden von dem Behälter durch auf die genannten Kohleklötzchen oder Massen aufgeschobene nichtleitende Hülsen isoliert sind.

Kl. 12 o. Nr. 114195 vom 26/7. 99. [11/10. 1900].

J. H. Ziegler, Zürich, *Verfahren zur Darstellung von Aldoximen der aromatischen Reihe.* Die Aldehydgruppe, bezw. die Aldoximgruppe wird, vom *Knallquecksilber* ausgehend, vermittelst des daraus entstehenden *Formochloridoxims* in den aromatischen Kern eingeführt. Je nach der Natur der verwendeten aromatischen Verb. dient trockene Halogenwasserstoffsäure oder Aluminiumchlorid als Reaktionsvermittler. Aus Benzol, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid gewinnt man *Benzaldoxim.* In ähnlicher Weise werden *o-* und *p-Tolylaldoxim und Veratrolaldoxim* dargestellt. Zur Darst. von *Resorcylaldoxim* leitet man in die Mischung der äther. Lsg. von Resorcin mit Knallquecksilber unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas, bis der schwere Niederschlag des Knallquecksilbers durch einen leichten in der Fl. suspendierten ersetzt ist,

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

gießt nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser und extrahiert mit Ä. Aus der ätherischen Lsg. wird das Resorcylaldoxim gewonnen; es bildet nach der Reinigung weiße Nadeln, F. 196°; wird durch Kochen mit 10%iger Schwefelsäure in den *Resorcylaldehyd*, F. 135—136°, übergeführt. Aus Orcin, Knallquecksilber und Salzsäuregas erhält man *Orcinaldoxim*, F. 199—200°. *Orcinaldehyd*, F. 181—182°. *Pyrogallolaldoxim*, in analoger Weise aus Pyrogallol dargestellt, bildet weiße, glänzende Blättchen, F. 203—204°. *Pyrogallolaldehyd*, F. 161—162°. Aus Phloroglucin gewinnt man das Aldoxim, welches durch Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure in den *Phloroglucinaldehyd*, schöne, glänzende Nadeln, übergeführt wird.

Kl. 12o. Nr. 114393 vom 19/8. 99. [13/10. 1900].
(Zus. zu DRP. 112630 vom 6/6. 99. [C. **1900**. II. 462].)

Otto Helmers, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- u. Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen Salzen entsprechenden Säuren.* Durch das Verf. des Hauptpatents werden aus den bisher für unl. gehaltenen Erdalkali- u. Schwermetallsalzen der Sulfosäuren des Ichthyols, Petrosulfols etc. l. Salze abgeschieden, die sich durch ihren hohen Schwefelgehalt und durch ihre stark reduzierenden Eigenschaften auszeichnen. Ähnlich wie die Salze dieser sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden SS. verhalten sich den alkal. Erden und Metalloxyden gegenüber auch die SS., die durch Einw. von Schwefelsäure auf Mineralöle, bezw. Kohlenwasserstoffe gewonnen werden, wie die *Sulfosäuren des Tumenols* u. *der Harzöle*. Die sulfonierten Prodd. geben neben den unl. auch l. Erdalkali- u. Schwermetallsalze, welche ebenso wie die entsprechenden SS. stark reduzierend wirken. Vor den bekannten Sulfosäuren des Tumenols und der Harzöle zeichnen sie sich außerdem durch ihren höheren Schwefelgehalt aus; so enthält die aus dem in W. l. Kalksalz gewonnene Harzölsulfosäure 13% Schwefel, während die S. des Patents 65850 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 165; C. **93**. I. 912) nur 6% enthält. Die neuen SS. und Salze eignen sich zum Löslichmachen von KW-stoffen, äther. Ölen und anderen Substanzen in W.

Kl. 12o. Nr. 114394 vom 6/6. 99. [13/10. 1900].

Otto Helmers, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten aus den gemäfs Patent 112630 erhaltenen Säuren.* Die gemäfs Patent 112630 (S. 462) darstellbaren l. SS. und ihre Salze sind durch stark reduzierende Eigenschaften ausgezeichnet; infolge dessen können aus den SS. haltbare Silber- und Quecksilbersalze, überhaupt Salze, die eine leicht reduzierbare Basis enthalten, nicht dargestellt werden. Behandelt man aber die SS. des Patents 112630 mit Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Chromsäure und neutralisiert die oxydierten SS. mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd, so entstehen haltbare Verbb. Das so vom *Ichthyol* ausgehend dargestellte, in W. l. Silbersalz enthält 30% Silber und 15% Schwefel. Das hygroskopische Quecksilberammoniumdoppelsalz enthält 16½% Quecksilber, 3½% Ammoniak und 16½% Schwefel.

Kl. 12o. Nr. 114395 vom 19/8. 99. [11/10. 1900].
(Zus. zu DRP. 114394 vom 6/6. 99. [vorstehend].)

Otto Helmers, Hamburg, *Verf. zur Darstellung von Oxydationsprodukten aus den gemäfs Patent 114393 hergestellten Säuren.* In der Patentschrift 114393 ist angegeben, daß sich aus den keinen sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden SS., z. B. den *Tumenol-* u. *Harzölsulfosäuren*, auf eine dem Patent 112630 entsprechende Weise in W. l. Erdalkali- und Schwermetallsalze darstellen lassen. Aus den diesen l. Salzen entsprechenden SS. lassen sich haltbare Salze mit einer leicht reduzierbaren Basis gewinnen, wenn man sie zuerst mit Wasserstoffsuperoxyd oder Chromsäure oxydiert und die oxydierten SS. mit dem betreffenden Metalloxyd neutralisiert. Die Harzölsulfosäure liefert ein Silbersalz mit 33% Silber und 10% Schwefel, ein Quecksilberammoniumsalz mit 16% Quecksilber und 3½% Ammoniak. Die Salze eignen sich als Desinfektionsmittel.

Digitized by Google

Kl. 12e. Nr. 114396 vom 2/4. 99. [11/10. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole.* Die Urethane gewisser sekundärer Alkohole zeigen eine wesentlich intensivere schlaferregende Wirkung als das gewöhnliche Urethan. Die neuen Carbaminsäureester werden aus den betreffenden sekundären Alkoholen durch Einw. auf die Salze des Harnstoffs dargestellt:

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3 + HO \cdot CH(R)(R_1) = NH_2 \cdot CO \cdot OCH(R)(R_1) + NH_4NO_3.$$

Methyläthylcarbinolurethan, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$, lange, weifse Nadeln, F. 94°. — *Diäthylcarbinolurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5)_2$, strahlig krystallisierende M. F. 112—113°. — *Methylpropylcarbinolurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot (C_3H_7)$, atlasglänzende Nadeln, F. 74°. — *Methylisopropylcarbinolurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)(C_3H_7)$, F. 86—87°. — *Äthylpropylcarbinolurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot (C_3H_7)$, F. 72—73°. — *Methylbutylcarbinolurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)(C_4H_9)$, F. 50—52°. — *Äthylisopropylcarbinolurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5)(C_3H_7)$, F. 108°. — *Dipropylcarbinolurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot (C_3H_7)_2$, F. 58—60°.

Kl. 22a. Nr. 114248 vom 13/3. 96. [17/10. 1900].

(Zus. zu DRP. 95624 vom 11/7. 95.; frühere Zus.-Patente 99501 u. 98842 [C. 99. I. 239].)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhard & Co., Mühlheim a/M., *Verfahren zur Darstellung violetter bis roter Disazofarbstoffe.* In gleicher Weise wie die β_1-α_2-*Äthylamidonaphtol*-β_4-*sulfosäure* gemäfs dem Haupt- und den beiden Zusatzpatenten lassen sich auch die β_1-α_2-*Phenylamidonaphtol*-β_4-*sulfosäure* und die β_1-α_2-*Amidonaphtol*-β_4-*sulfosäure* zur Darstellung direkt und schön rot bis violett färbender Azofarbstoffe verwenden. Die Darst. der letzteren S. ist bekannt. Zur Darst. der ersteren wird z. B. 1 Tl. β-Naphtylamin- oder β-Naphtol-α_2-β_4-disulfosäure mit 1 Tl. Anilin und 0,6 Tln. Anilinsalz etwa 6 Stdn. zum Sieden erhitzt und die Schmelze mit Soda alkalisch gemacht. Das Anilin wird mit Dampf abgetrieben, die filtrierte Lsg. der phenylierten S. zur Trockne verdampft und der Rückstand mit ungefähr 1,5 Tln. Kalilauge von 50% etwa $1^1/_2$ Stdn. auf ca. 210—220° C. erhitzt. Beim starken Ansäuern scheidet sich die Phenylamidonaphtolsulfosäure aus. Hellbraunes Pulver, wl. in W. u. A., l. mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure, mit violetter Fluoreszenz in verd. Sodalsg., ohne Fluoreszenz l. in verd. Natriumacetatlsg. Lsg. in Natriumacetat mit Eisenchlorid, gelbe Färbung u. gelber Niederschlag; Lsg. mit Chlorkalklsg., gelbbraun; Lsg. mit Bichromat und Essigsäure, gelb, beim Erwärmen etwas brauner; Lsg. in Soda mit Ferricyankalium, gelb; Lsg. in Soda mit Tetrazostilbendisulfosäure, violett; Lsg. mit Tetrazocarbazol, trüb rotviolett; Lsg. mit o-Tetrazodiphensäure, rotviolett; Farbstoff mit diazotierter Pikraminsäure, färbt Wolle bordeaux, gechromt schwarz; Farbstoff mit diazotierter o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure, färbt Wolle violett, gechromt blauschwarz; Farbstoff mit Benzidinazosalicylsäure, tiefrot; Farbstoff mit salpetriger S., lösliche Nitrosoverb.; Die Nitrosoverb. wird mit Sodalsg. oder alkal. R-Salz gelbrot, auch beim Erwärmen.

Die β_1-α_2-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure liefert rötere, die β_1-α_2-Phenylamidonaphtol-β_4-sulfosäure etwas blauere Nüancen wie die β_1-α_2-Äthylamidonaphtol-β_4-sulfosäure des Hauptpatentes und der beiden ersten Zusätze. Beschrieben ist der Farbstoff aus p-Toluidin-m-sulfosäure (aus p-Nitrotoluolsulfosäure) und α-Naphtylamin u. Amidonaphtolsulfosäure; der aus Diazonaphtionsäure CLEVE'scher S. und Phenylamidonaphtolsulfosäure und der aus p-Diazoacetanilid, CLEVE'scher S. und Amidonaphtolsulfosäure.

Kl. 22a. Nr. 114638 vom 13/4. 98. [18/10. 1900].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver brauner Polyazofarbstoffe.* In der französischen Patentschrift 243735 sind Azofarbstoffe beschrieben, die durch Kombination von Diazo- und Tetrazoverbb. mit einem, bezw. zwei Molekülen der Monoazofarbstoffe erhalten werden, die aus Diazonaphtolsulfosäuren und m-Diaminen entstehen. In den zahlreichen daselbst bean-

Digitized by Google

spruchten Ausführungsformen dieses Verf. wird stets 1 Mol. des einfachen Azofarbstoffs mit nur einer Diazogruppe gekuppelt, als deren wahrscheinlicher Angriffspunkt der m-Diaminrest genannt wird. Die Fähigkeit derartiger Monoazofarbstoffe, aus Diazonaphtolsulfosäure und einer zweimal kuppelungsfähigen Komponente ihrerseits mit zwei Diazoresten in Rk. zu treten, gelangt erst in der französischen Patentschrift 268561 zur Anwendung, indem daselbst 1 Mol. Monoazofarbstoff mit 2 Mol. der Tetrazoverb. eines Paradiamins zu einem Zwischenprod. vereinigt und letzteres weiterhin durch Kuppelung mit 2 Mol. eines Phenols, Amins oder Amidophenols in substantive *Pentakisazofarbstoffe* übergeführt wird. Als technisch verwendbar erweisen sich von den so erhältlichen Farbstoffen nur diejenigen blau bis blauschwarz färbenden Kombinationen, die als Endkomponenten Naphtol-, bezw. Amidonaphtolsulfosäure enthalten; bei Verwendung unsulfierter Endkomponenten dagegen werden äußerst wl., wertlose Farbstoffe erhalten, insbesondere repräsentieren die Pentakisazofarbstoffe des Schemas:

$$\text{p-Diamin}\begin{cases}\text{Amidonaphtoldisulfosäure-m-diamin-p-diaminsalicylsäure}\\ \text{Salicylsäure}\end{cases}$$

nahezu unl. und sehr farbarme Prodd., die auf Baumwolle vollkommen von der Verwendung ausgeschlossene magere violettgraue Nüancen liefern. Im Gegensatz hierzu erhält man sehr wertvolle Polyazofarbstoffe, wenn man die Monoazofarbstoffe aus Diazonaphtolsulfosäuren, und zwar speziell aus β_1-Diazo-α_4-naphtol-β_3-β_6-disulfosäure und m-Diaminen zuerst mit einem Molekül einer Diazoverb. zu einem sog. primären Disazofarbstoff vereinigt und auf denselben hierauf das Zwischenprod. aus einem Molekül Tetrazodiphenyl und einem Molekül Salicylsäure einwirken läßt. Die so erhältlichen ll. Polyazofarbstoffe ziehen auf ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkal. Bade in tiefbraunen, sehr vollen Nüancen, deren an und für sich gute Licht- und Waschechtheit durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Bichromat oder einer Mischung beider noch gesteigert werden kann. Je nach Auswahl der im Diazofarbstoff verwendeten Diazoverb. gelingt es, die Nüancen der Endprodd. in vielseitigster Weise vom lebhaften Gelbbraun bis zum blaustichigsten Dunkelbraun zu variieren. Als m-Diamine werden verwendet: m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin; als Diazoverbb. diejenigen von m- u. p-Nitranilin, m- u. p-Anilinsulfosäure, α- u. β-Naphtylamin und Naphtionsäure.

Kl. 22 b. Nr. 114264 vom 14/12. 99. [11/10. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin.* Zu einem vom *Naphtazarin* verschiedenen schwarzen Farbstoff gelangt man, wenn man H_2S, bezw. Schwefelmetalle oder Metalloide (Schwefelantimon) auf eine Lsg. von α_1-α_4-Dinitronaphtalin in konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur (etwa 130° C.) einwirken läßt. Es entsteht dabei vorübergehend ein Naphtazarinzwischenprod., welches indessen bald in den neuen Farbstoff übergeht. Derselbe ist zum Drucken von Baumwolle hervorragend verwendbar, nachdem er durch Erhitzen mit Sulfiten oder Bisulfiten l. gemacht ist. Sodann wird unter Zusatz einer Metallbeize, z. B. Chromacetat, aufgedruckt. Die so erzeugten Lacke sind grau bis tiefschwarz u. übertreffen die des Naphtazarins an Schönheit und Echtheit, sowie an Billigkeit, und geben einen sehr brauchbaren *Ersatz für Blauholzfärbungen.* Eigenschaften: In kaltem W. unl., in kochendem W. wl. mit schmutzigroter Farbe; in Schwefelsäure (66° Bé.) l. schmutzig violett; in Nitrobenzol violett; in Natriumcarbonat blauviolett. Beim Erhitzen mit Bisulfit braune Lsg. Durch Erhitzen mit Zinnsalz u. Salzsäure gelbbraune Lsg., die bei Wasserzusatz eine gelbe Leukoverb. ausscheidet.

Kl. 22 d. Nr. 114265 vom 10/12. 98. [10/10. 1900].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs.* Durch Erhitzen der *Oxynitrodiphenylaminsulfosäure*, welche durch Wechselwirkung von *p-Nitrochlorbenzolsulfosäure* (Cl : SO_3H :

Digitized by Google

NO_2 = 1 : 2 : 4) und p-Amidophenol beim Erhitzen des Natriumsalzes der ersteren mit letzterem in wss. Lsg. auf 140—150° unter Zusatz eines die entstehende Salzsäure bindenden Mittels, wie z. B. Acetat (das dabei entstehende Natriumsalz der neuen S. scheidet sich dabei als braunrot gefärbte Krystalle aus und läfst sich aus der Reaktionsm. aussalzen), erhalten wird, mit Schwefel u. Schwefelalkalien auf ca. 130—150° entsteht ein Baumwolle direkt tiefschwarz färbender Farbstoff, während nach Patent 109352 (vergl. S. 297) aus demselben Ausgangsmaterial (Amidooxydiphenylaminsulfosäure) durch Erhitzen mit Schwefel u. Schwefelalkali auf 160—200° eine Leukoverb. erhalten wird, die sich erst durch einen nachträglichen Oxydationsprozefs zu einem blaufärbenden Farbstoff entwickeln läfst. Der neue Farbstoff löst sich in W. mit grünschwarzer Farbe, welche durch Natronlauge in Blauschwarz umschlägt, während Mineralsäuren u. Essigsäure dunkle Flocken ausfällen. In A. und konz. Schwefelsäure unl.; in rauchender Schwefelsäure von 25% SO_3 löst sich der Farbstoff mit grünschwarzer Farbe; auf Zusatz von Eisw. werden dunkle Flocken gefällt. Durch Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub u. Ammoniak, wird die Lsg. des Farbstoffs entfärbt, an der Luft kehrt die grünschwarze Farbe durch Oxydation rasch zurück.

Kl. 22 a. Nr. 114266 vom 15/7. 99. [11/10. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines graublauen Baumwollfarbstoffs.* In der Patentschrift 111683 (vgl. C. **1900**. II. 610) ist bereits angegeben, dafs das nach dem Verf. desselben erhältliche *Naphtazarinzwischenprodukt* beim Schmelzen mit Schwefelalkalien einen violettblauen Farbstoff liefert. Nach vorliegender Erfindung wird aus demselben durch Erhitzen mit Alkalipolysulfiden (Schwefel u. Schwefelnatrium) auf 150—180° ein graublauer Baumwollfarbstoff erhalten. Derselbe stellt ein dunkles Pulver dar, ll. in W., Schwefelalkalien, Ätzalkalien und Alkalicarbonaten mit dunkelblauer Farbe. Durch S. wird die Lsg. gefällt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle graublau, und die Färbung zeichnet sich durch grofse Waschechtheit aus, ganz besonders aber dadurch, dafs dieselbe während des Färbeprozesses unempfindlich gegen Luftsauerstoff ist, infolge dessen die umständlichen Vorkehrungen, welche bei Verwendung der bisher bekannten analogen Handelsprodd. erforderlich sind, fortfallen; durch Nachbehandlung mit $CuSO_4$ werden hervorragend echte blauschwarze Nüancen entwickelt.

Kl. 22 a. Nr. 114267 vom 16/9. 99. [9/10. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle direkt färbenden blauvioletten Farbstoffs.* Einen Farbstoff von wesentlich den gleichen Eigenschaften wie der vorstehend (DRP. 114266) beschriebene, aber in reinen blauvioletten Nüancen färbend, wird erhalten, wenn man die Schwefelschwefelalkalischmelze des Naphtazarinzwischenprod. bei Ggw. von Chlorzink ausführt; man kann daher gleich das gemäfs Patentschrift 111683 (vgl. C. **1900**. I. 610) erhältliche chlorzinkhaltige Zwischenprod. direkt verwenden. Der erhaltene Farbstoff gleicht in allem dem gemäfs DRP. 114266 erhaltenen, u. a. auch in seinem Verhalten gegen den Luftsauerstoff während des Färbeprozesses. Durch Nachbehandlung mit $CuSO_4$ werden die sehr waschechten direkten Färbungen in sehr kräftige schwarze Nüancen übergeführt.

Kl. 22 a. Nr. 114270 vom 28/11. 99. [12/10. 1900].

Zus.-Pat. zu 112298 vom 9/7. 99.; vgl. S. 699.

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe.* Werden an Stelle der im Hauptpatent der Schwefelschwefelalkalischmelze unterworfenen symmetrischen Dinitrodioxydiphenyl-m-phenylendiamine hierzu die asymmetrischen Prodd. benutzt, so erhält man wertvolle, schwarze substantive Baumwollfarbstoffe, welche sich zum Teil bezüglich der Nüance nicht unwesentlich von denen des Hauptpatents unterscheiden. So erhält man z. B. aus dem aus 1 Mol. symmetrischen Dinitro-m-dichlorbenzol, 1 Mol. o-Amido-

Digitized by Google

phenol und 1 Mol. p-Amidophenol dargestellten Dinitro-$^{o-}_{p-}$dioxydiphenyl-m-phenylendiamin in der Schwefelschwefelnatronschmelze einen ungebeizte Baumwolle in schönen dunkelbraunschwarzen Tönen anfärbenden Farbstoff. Die asymmetrischen Prodd. erhält man durch Einw. von 1 Mol. p-Amidophenol und Derivaten des letzteren auf 1 Mol. Dinitro-m-dichlorbenzol und durch Ersatz des im Reaktionsprod. noch übrig bleibenden Chloratoms durch ein weiteres, von dem zuerst angewendeten verschiedenes Molekül Amidophenol.

Die Eigenschaften der neuen asymmetrischen Prodd. sind die folgenden:

Kondensationsprodukt aus 1 Mol. symmetrischem Dinitrodichlorbenzol

1. + *1 Mol. p-Amidophenol* + *1 Mol. p-Amidophenol-o-sulfosäure*: Braungelbes Pulver, sll. in W., nur aus konz. wss. Lsg. krystallisierend, aber leicht durch Kochsalz fällbar.

2. + *1 Mol. p-Amidophenol* + *1 Mol. p-Amidosalicylsäure*: Krystallisiert aus h. A. in dunkelroten Krystallen, F. (unter Zers.) 245°. Unl. in W., ll. in Sodalsg. mit roter Farbe.

3. + *1 Mol. p-Amidophenol-o-sulfosäure und 1 Mol. p-Amidosalicylsäure*: Rotgelbes Pulver, wl. in W. und A., l. in Sodolsg. mit braunroter Farbe, durch KCl gefällt.

4. + *1 Mol. o-Amidophenol* + *1 Mol. p-Amidophenol*: Dunkelrote Krystalle aus A., F. 242°.

5. + *1 Mol. o-Amidophenol* + *1 Mol. p-Amidophenol-o-sulfosäure*: Natronsalz aus verd. A. in gelbroten, sternförmig gruppierten Nadeln.

6. + *1 Mol. o-Amidophenol* + *1 Mol. p-Amidosalicylsäure*: Aus A. rote Kryställchen, F. 236° (unter Zers.).

Eine der Patentschrift angehängte Tabelle giebt eine Übersicht der Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe und die Nüancen der damit gefärbten Baumwolle.

Kl. 22 d. Nr. 114529 vom 16/6. 99. [16/10. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung violettschwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe.* Sulfoderivate des *o-o-Dinitrophenols*, welche als gemeinsames Merkmal einen Sulfo-, bezw. Sulfonrest in p-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten, liefern in der Schwefelschwefelalkalischmelze Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in tief violettschwarzen Tönen von ganz hervorragender Echtheit anfärben, ohne daſs hierzu eine Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln erforderlich wäre. Die Farbstoffe sind noch besonders verwendbar zum Nüancieren bisher dargestellter, stark grün- oder blaustichiger Farbstoffe dieser Klasse. Besonders geeignet zur Darst. der neuen Farbstoffe ist die *o-o-Dinitrophenolsulfosäure*, welche entsteht, wenn Phenol-p-sulfosäure mit starker Salpetersäure behandelt wird (DRP. 27271, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. Ref. 221), u. dann das *Tetranitrooxysulfobenzid* (J. ANNAHEIM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1668). Diese Nitroprodd. können ersetzt werden durch die entsprechenden Amido-, bezw. Nitroamidokörper, welche durch vollständige, bezw. partielle Reduktion aus jenen entstehen.

Kl. 22 e. Nr. 114271 vom 22/12. 98. [12/10. 1900].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren und deren Substitutionsprodukten.* Amidooxycarbonsäuren gehen beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in wertvolle, sehr walkechte Farbstoffe über, die für ungebeizte, wie für präparierte Wolle verwendbar sind und auch durch Nachbehandlung mit Beizflüssigkeiten, wie z. B. Chromkali sich fixieren und in der Nüance vertiefen lassen u. zur Klasse der *Chinonimidfarbstoffe* zu gehören scheinen. Mit den aus p-Amidosalicylsäure und Diamidosalicylsäure mittels Eisenchlorid erhaltenen Prodd. sind die neuen

Digitized by Google

Farbstoffe nicht identisch, sondern zeigen in ihren Lsgg. in konz. Schwefelsäure und Kalilauge charakteristische Unterschiede. Als Oxydationsmittel dienen bei Anwendung alkalischer Lsgg.: Luft, Sauerstoff, Ammoniumpersulfat, Superoxyde; in saurer Lsg.: Chlorate; elektrolytisch sich abscheidender Sauerstoff, sowohl in saurer, wie alkalischer Lsg. Verwendet wurden als Amidooxycarbonsäuren: *Amidooxybenzoësäuren*, *Amidokresotinsäuren*, *Amidooxynaphtoësäuren* u. *Diamidosalicylsäuren*. Die Reaktionen der erhaltenen Farbstoffe zeigt eine der Patentschrift beigefügte Tabelle.

Kl. 22 f. Nr. 114220 vom 6/5. 99. [15/10. 1900].

(Zus.-Pat. zu Nr. 105633 vom 15/5. 98.; vgl. C. **1900**. I. 382. [15/10. 1900].)

Gottfried Wegelin, Rondorf b. Köln, *Vorrichtung zur Herstellung von spezifisch schwerem Lampenruſs*. Bei dem im Patent 105633 beschriebenen Verf. nebst Vorrichtungen zur Darst. von spezifisch schwerem Ruſs ist es, um gröſsere Abweichungen der spezifischen Dichte des gewonnenen Ruſses zu erhalten, nötig, die der Verbrennungsflamme innewohnende Hitze innerhalb weiterer Grenzen regulieren zu können. Diese Regulierung durch Veränderung der Weite des ringförmigen Luftzuführungsspaltes zu bewirken, erscheint aus mehrfachen Gründen nicht angezeigt, da hierzu umständliche Manipulationen erforderlich sind, u. Zufälligkeiten beim Hindurchtritt der Luft eine Rolle spielen können, die dem Prod. nur zu leicht eine andere, als die gewünschte spezifische Schwere erteilen können.

Vorteilhafter geschieht die Änderung des Hitzegrades der Verbrennungsflamme dadurch, daſs derselben von auſsen her oberhalb der Flammenbasis ein Teil ihrer Wärme durch Ableitung an geeignete, um den Verbrennungskanal gelagerte Medien (W., feuerfeste Materialien) entzogen wird, so daſs auf diese Weise eine Abkühlung der Flamme und eine hieraus resultierende Veränderung des spezifischen Gewichtes des erhaltenen Ruſsproduktes erreicht wird.

Kl. 22 g. Nr. 114398 vom 20/5. 99. [15/10. 1900].

Hans Lösner, Eisenach, *Verfahren zur Herstellung eines wetterbeständigen Anstriches*. Ein bekannter Grundanstrich, welcher Cement, Kieselsäure u. ein trocknendes Öl mit und ohne Farbbeimischungen oder anstatt des Cements basische Oxyde enthält, welche die Eigenschaft haben, W. zu binden, wird mit Teer oder einem teerartigen Überzug versehen, wobei letzterer durch die Entziehung seiner Feuchtigkeit zum Trocknen gebracht wird.

Um z. B. einen wetterbeständigen Anstrich auf Eisen u. dgl. zu bringen, giebt man dem Eisen zunächst einen nach dem Verf. der Patentschrift 113242 (vgl. S. 616) hergestellten Anstrich. Nach vollkommenem Eintrocknen erhält man eine Farbdecke, welche nunmehr mit Teer oder teerartiger M. überstrichen wird. Ein solcher Anstrich ist glänzend und trocken und hat folgende Vorzüge: Durch den Trockencement des Grundanstriches wird ein Weiterrosten des Eisens unter der Farbdecke unmöglich gemacht, der Anstrich ist gegen Agenzien aller Art, namentlich gegen SS., sehr widerstandsfähig. Die gebildete Farbdecke ist äuſserst elastisch u. infolge dessen sehr widerstandsfähig gegen Erschütterungen und Temperaturschwankungen.

Anstatt des Cements kann, wie bereits erwähnt, auch für den Grundanstrich eine andere M. Verwendung finden, welche die Eigenschaft hat, W. zu binden, wie z. B. Kalk, Gips, Bariumoxyd, Strontiumoxyd, Aluminiumoxyd und Magnesia.

Kl. 22 h. Nr. 114400. vom 30/6. 99. [16/10. 1900].

W. Haller, Friedberg i. H., *Verfahren zur Verarbeitung von geronnenem Holzöl*. Das durch Erhitzen auf Temperaturen über 200° C. zu einer kautschukartigen Masse geronnene Holzöl widersteht allen Lösungsmitteln und ist daher zur Lackerzeugung und dergl. unbrauchbar. Nach vorliegender Erfindung wird durch Erhitzen des geronnenen Holzöles zu ungefähr gleichen Teilen mit Mohn- oder Nuſsöl auf Temperaturen über 300° C. eine zähe Masse erhalten, welche in Terpentinöl, Bzl., Bzn., Ace-

Digitized by Google

ton, Amylacetat, Campheröl etc. l. ist und sich daher zur Lack- und Firnisfabrikation eignet. Durch Auftragen solcher Lagg. in Mischung mit Pyroxylinlsg. auf mit Beizen, insbesondere Nufs- und Eichenbeize in bekannter Weise behandeltes Holz wird die Beizung wasserfest fixiert, wie denn überhaupt durch Zusatz solcher Lagg. von geronnenem Holzöl in Mohn- oder Nufsöl zu Mattierungsmitteln, Polituren und dergl. die Wasserfestigkeit dieser Mittel bedeutend erhöht wird, so dafs z. B. mit Hilfe derartig behandelter Mattierungsmittel eine allen Anforderungen entsprechende wasserfeste *Holzmattierung* erzielt werden kann.

Kl. 30 i. Nr. 114 495 vom 20/9. 99. [12/10. 1900].

Georg Frank, Wiesbaden, *Verfahren zum Desinfizieren tierischer Haare mittels der Dämpfe des Spiritusvorlaufs.* Um die den Arbeitern der Borsten- und Pinselindustrie so überaus gefährlichen Milzbrandbazillen, bezw. deren Sporen in tierischen Rohhaaren sicher abzutöten, soll nach vorliegender Erfindung eine ca. vierstündige Behandlung derselben mit den Dämpfen des Spiritusvorlaufs genügen; die Wirkung beruht vermutlich auf dem Gehalt desselben an A. und Acetaldhyd, von denen die Dämpfe der letzteren Milzbrandsporen in relativ kurzer Zeit vernichten, allein aber zur Desinfektion tierischer Rohhaare sich nicht eignen, weil sie diese zu stark angreifen. Vor der aus der Patentschrift 114 275 (vgl. S. 932) bekannten Desinfektion der Rohhaare mittels Holzessigdampfs hat die neue Behandlung den Vorzug, dafs dadurch auch helle und weifse Haare vorübergehend nicht gefärbt werden, und dafs man die Desinfektion in jedem App. ausführen kann, während Metallteile besitzende App. bei der Desinfektion mit Holzessig naturgemäfs ausgeschlossen sind. Aufser losen Haaren können auch ganze Felle nach dem beschriebenen Verf. desinfiziert werden.

Kl. 30 k. Nr. 114 273 vom 24/3. 1900. [12/10. 1900].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen, organischen Säure aus Casein.* Wird lufttrockenes Casein ca. 48 Stunden lang bei 40° mit einer aus milchzuckerfreigemachtem Pepsin u. Salzsäure gewonnenen Verdauungsflüssigkeit digeriert u. die vom ausgeschiedenen Paranuklein getrennte und nach dem Neutralisieren mit Natriumkarbonat konzentrierte und vom abgeschiedenen Calciumphosphat abfiltrierte Fl. mit einer 5%igen *Ferriammoniumsulfatlösung (Eisenammoniakalaun)* versetzt, so scheidet sich beim Erhitzen zum Sieden das Eisensalz einer stickstoff- und phosphorhaltigen organischen S. ab, welches ausgewaschen und mit A. und Ä. entwässert und vom Ä. durch Verreiben befreit wird. Feines, geschmackfreies, bräunliches Pulver, im Mittel rund 21% Fe, 9%N und 2,5% P enthaltend, fast unl. in künstlichem Magensaft von der Konzentration des menschlichen Magensafts, ll. in Sodalsg. von 0,1—0,2% Na_2CO_3 zu einer orangegelben Lsg. Infolge des Verhaltens zum Magensaft wird das neue Eisensalz erst im Darm verdaut und stört daher nicht wie die im Magensaft oder gar in W. löslichen Eisenpräparate die Verdauung! Durch Behandeln mit Ammoniak, bezw. Sodalsg. gelingt leicht unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat die Darst. des Ammon-, bezw. Natriumsalzes.

Kl. 39 b. Nr. 114 278 vom 19/7. 99. [17/10. 1900].

F. G. Kohl, Marburg a. d. L., *Verfahren zur Herstellung einer celluloid-ähnlichen Masse.* Kollodiumwolle wird unter Erwärmen in einem entsprechenden Überschufs von Eg., etwa 16 Gewichtsteile, gelöst und zu der Lsg. Gelatine, und zwar zweckmäfsig auf 1,8 Gewichsteil Kollodiumwolle 5 Gewichtsteile Gelatine (bezogen auf luftrockene Substanz) hinzugefügt. Nach genügender Einw. des Eg. auf die Gelatine wird vorsichtig und allmählich ca. 96 grädiger A., und zwar am besten 7,5 Gewichtsteile unter Umrühren zugegeben, worauf die M. zur Trockene gebracht, sorgfältig gewaschen und wieder getrocknet wird. Für die Herstellung bestimmter Formen,

Digitized by Google

z. B. dünner Platten, verdünnt man zweckmäfsig die mit A. verrührte M. mit Eg. u. A., gieſst die Lsg. auf eine Platte aus und läſst trockne. Die so erhaltenen Platten sind besonders geeignet als Träger der lichtempfindlichen Schicht für *photographische* Zwecke; sie besitzen vor dem hierzu bereits benutzten Celluloidfilms den groſsen Vorzug, daſs sie sich in der Entwickelungsschicht flach legen, daſs sie ferner die leichtempfindliche Schicht chem. nicht beeinflussen und somit keine Schleierbildung veranlassen, sich nicht, wie die Celluloidfilms durch Campherauskrystallisation verändern und endlich nicht wie diese, infolge elektrischer Erscheinungen, die Entw. des Bildes beeinflussen.

Kl. 40 a. Nr. 112586 vom 26/1. 95. [23/6. 1900].

Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr, *Herstellung von geschmolzenem, regulinischem Chrom.* Bei der bekannten Reduktion von *Mangan* aus seinen Oxyden durch Erhitzen derselben mit Aluminium bildet sich eine äuſserst dünnflüssige Schlacke aus geschmolzener Thonerde und Manganoxyden, welche die Tiegelwände schnell zerstört, infolge dessen dieses Verfahren technische Bedeutung nicht erlangen konnte. Dagegen bildet sich bei Anwendung des Aluminiums zur Reduktion von regulinischem *Chrom* aus seinen Oxyden eine Schlacke, welche die Tiegelwandung nicht angreift und infolge ihres sehr hohen Erstarrungspunktes durch Tiegelfugen und Ofenrisse nicht hindurch flieſst, sich vielmehr, gewissermaſsen durch Bildung einer erstarrten Schicht, ihr Operationsgefäſs selbst schafft. Es ist daher möglich, auf diese Weise regulinisches Chrom durch Erwärmen einer Mischung aus etwa äquivalenten Mengen zerkleinerten Aluminiums mit Chromoxyd (letzteres in geringem Überschuſs) von auſsen in einem Tiegel oder Flammenofen bis zum Eintritt der Rk. darzustellen, wobei sich ein Regulus von geschmolzenem Chrom unter einer Schicht geschmolzener, auch noch chromhaltiger Thonerde bildet. Bei dem analogen Verfahren desselben Anmelders gemäſs dem jüngeren Patent 96317 (vgl. C. **98**. I. 1183), wird die Rk. von einer Stelle aus mittels Entzündung durch Zündpille eingeleitet, während hier die Reaktion durch Erhitzen von auſsen erfolgt.

Kl. 53 i. Nr. 114412 vom 14/1. 99. [16/10. 1900].

Wilhelm Holtschmidt, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweiſses aus Blut.* Bei dem bisher bekannten Verfahren zur Entfärbung von Blutkoagulum durch Bleichmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Kaliumpermanganat (Cosinerv, DRP. 63353 u. 65703, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 826 u. **26**. R. 164; Finkler, DRP. 93042; C. **97**. II. 1015) findet durch die katalytische Einwirkung desselben auf die Bleich-, bzw. Oxydationsmittel ein starker Verlust an diesen Reagenzien statt, welche dadurch zum Teil dem Bleich-, bzw. Oxydationsprozeſs verloren gehen. Dies soll durch vorl. Erfindung durch Anwendung eines Oxydationsmittels bewirkt werden, das bei gewöhnlicher Temperatur bereits wirksam ist, welches aber die Koagulation des Eiweiſses nicht sofort bewirkt, sondern erst, nachdem das Agens mit allen Teilen der zu oxydierenden Substanz in innige Berührung gebracht und bereits in teilweise Rk. getreten ist, wodurch die starke Verluste an Reagens bedingende katalytische Einwirkung des Blutes hintenangehalten wird. Zu dem Ende wird in das mit W. verd. Blut Kaliumpermanganatlsg. in geeigneter Stärke und Menge eingeführt und erst dann in der Kälte durch Zusatz verd. Schwefelsäure das Blut zum Gerinnen gebracht. Zur Entfernung der bei Anwendung eines Überschusses von Permanganat gleichzeitig ausgeschiedenen Manganverbindungen (Braunstein) wird der Niederschlag in der Kälte mit Reduktionsmitteln, wie Bisulfit oder schweflige S., behandelt, wodurch als Rückstand ein milchweiſses Eiweiſs erhalten wird.

Kl. 53 k. Nr. 114498 vom 27/10. 99. [16/10. 1900].

G. Kleine, Köln a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Aroma aus Spargeln u. Spargelabfällen mittels Destillation.* Der zerkleinerte Spargel, welcher zweckmäſsig mit einer Kochsalzlsg. angefeuchtet ist, wird der Destillation unterworfen und das

Digitized by Google

Destillat, in welchem sich mittels Ätherauszuges kein ätherisches Öl nachweisen läfst, zur Erzielung eines kräftigen konzentrierten Aromas rektifiziert. Durch die Beigabe des Kochsalzes soll die Ausbeute und die Stärke des Aromas erhöht werden. Das jahrelang haltbare Präparat soll sich vorzügl. als Würzmittel für Suppen, Gemüse, Salate, Saucen u. dergl. eignen.

Kl. 78 c. Nr. 114499 vom 12/10. 98. [13/10. 1900].

Joseph Okell, London, *Verfahren zur Herstellung von Schiefspulver aus Nitrocellulose.* Um ein möglichst gleichmäfsig u. hoch nitriertes Prod. zu erhalten, wird nach vorliegender Erfindung die aus Holzzellstoff hergestellte lösliche Nitrocellulose nach dem Gelatinieren u. Körnen noch einmal mittels einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure nitriert. Zu dem Ende legt man dünne Holzspäne, Strohfaser, Hanf, Flachs, Torf, ja selbst Papier in ein aus 1 Gew.-Tl. Salpetersäure (D. 1,49—1,50) u. 3 Gew.-Tln. Schwefelsäure (D. 1,84) bestehendes Gemisch (u. zwar auf 1 Tl. Cellulose 11 Tle. Säuregemisch) bei ca. 21° u. 2 Stunden lang ein. Die sorgfältig gewaschene und getrocknete Nitrocellulose wird sodann mittels ein Gemisches aus ca. 78 Tln. Ä., 12 Tln. absol. A. u. 10 Tln. Aceton gelatiniert, gekörnt u. im Wasserbadtrockenschrank vom Lösungsmittel befreit. Die so erhaltenen Körner werden sodann noch einmal ca. 10 Stunden in ein Nitriersäuregemisch von gleicher Zusammensetzung wie das für die erste Nitrierung eingelegt, worauf das sorgfältig gewaschene Prod. mit verd. Ammoniak gewaschen u. getrocknet wird. Das Prod. kann dann noch in bekannter Weise durch etwa 15 Minuten langes Eintauchen in siedendheifse Kalium- u. Bariumnitratlösung mit Sauerstoffträgern beladen werden.

Kl. 78 c. Nr. 114500 vom 12/10. 98. [17/10. 1900].

Joseph Okell, London, *Verfahren zur Herstellung von Schiefspulver.* Um ein aus Nitrocellulose bestehendes Schiefspulver mit verzögerter Verbrennung zu erhalten, wird fein getrocknete und fein gemahlene Nitrocellulose oder Nitrolignose mit den bekannten Gelatinierungsmitteln, Mischung von Ä., A. u. Aceton, im Verhältnis von 100 : 78 : 12 : 10) vermengt u. die teigartige Masse nach einiger Zeit gekörnt u. durch Destillation von den flüchtigen Lösungsmitteln befreit. Vor dem Körnen können der Nitrocellulose oder Nitrolignose auch noch Sauerstoffsalze beigemengt werden; auch kann das gekörnte Pulver nach dem Verfahren gemäfs Pat. 114499 (vergl. vorstehend) nochmals nitriert u. dann mit Sauerstoffsalzen imprägniert werden. Nach dem vollständigen Trocknen wird das Pulver durch Einlegen in eine 5%ige Kollodiumlösung und Abdestillieren des Ä. mit einem Kollodiumhäutchen überzogen. Hierauf folgt ein Komprimieren oder Verdichten auf bekannte Weise, so dafs ein Kuchen gebildet wird, der leicht mit der Hand in Körner zerbrochen werden kann, welche in Poliertrommeln mit fein geschabtem Paraffin (Stearin oder dergl. festen KW-stoff) behandelt werden. Durch das Überziehen mit Kollodium vor dem Komprimieren soll das Zerfallen der Pulverkörner beim nachfolgenden Dichten vermieden werden; aufserdem verzögert das Kollodiumhäutchen die Verbrennung.

Kl. 85 a. Nr. 114280 vom 8/9. 98. [12/10. 1900.]

F. Fischer, Worms a. Rh., *Verfahren zur Reinigung von Wasser und anderen Flüssigkeiten.* Es ist bereits bekannt, W. durch Behandeln mit Sauerstoff in Ggw. von Eisen (Piefke) zu reinigen, doch gelang es bisher nicht, das dabei in Lsg. gehende Eisen schnell und vollständig zu entfernen. Nach vorliegender Erfindung soll dies und zugleich die Entfernung jeglicher organischer Substanz durch Zusatz einer schwachen Lösung von kalk- und lehmhaltigem Eisenoxyd (z. B. Raseneisenerz in Mischung mit 5 Tln. Lehm und 15 Tln. Kalk) in Salzsäure (D. 1,116) zu dem mit Sauerstoff (Luft) in Ggw. von Eisen vorbehandelten W. erreicht werden.

Schlufs der Redaktion: den 15. Oktober 1900.

Digitized by Google

Namenregister.

Ambühl, G. 993.
Antony, U. 988.
Baeyer, A. 939. 940.
Bartolotti, P. 971.
Behn, H. 975.
Berthelot 937. 938. 939. 984. 985.
Bevad, J. 942.
Bevan, E. J. 947.
Beythien, A. 985.
Blagden, J. W. 955.
Bodländer, G. 934.
Bokorny, T. 984.
Bornträger, A. 989.
Borsche, W. 974.
Bran, F. 936.
Braun, J. v. 950. 951. 952.
Bräutigam, W. 983.
Bremer, H. 985.
Briggs, J. F. 947.
Brüning, E. 970.
Bull, H. 993.
Bullnheimer, F. 991.
Busch, M. 958.
Crépieux, P. 949. 958. 966.
Crofts, J. M. 947.
Cross, C. F. 947.
Desigis, C. 961.
Dootson, F. W. 963.
Elter, G. 987.
Emmerich, W. 947.
Erlenmeyerjr., E. 965.
Eynon, L. 972.
Fanto, R. 985.
Feuerstein, W. 938.
Fischer, E. 952.
Fonzes-Diacon 939.
Forster, M. O. 967.
Francis, F. E. 971.
Godshall, L. D. 992.
Gonnermann, M. 984.
Gotsch, F. 963.
Greimer, K. 980.
Haber, F. 936.
Hantzsch, A. 952. 955. 957.
Hart-Smith, J. 967.
Hauser, O. 938.
Hecker, G. 962. 963.
Heinemann, A. 995.
Herwig, W. 962.
Hillebrand, W. F. 987.
Hofmann, K. A. 941.
Jäger, W. 933.
Jahn, H. 933.
Kerschbaum, M. 968.
Klimenko, B. 937.
Koenigsberger, J. 986.
Krüger, F. 933.
Kunckell, F. 962. 963.
Laar, J. J. van 934.
Ley, H. 939.
Liew, R. Van 992.
Linck, G. 986.
Lindeck, S. 933.
Malkes, J. 990.
Meigen, W. 949.
Meldola, R. 958. 972.
Merrill, G. P. 987.
Michaëlis, A. 975. 977. 979.
Monti, C. 960.
Morgan, G. T. 950. 973.
Morrell, R. S. 947.
Neubauer, H. 990.
Noelting, E. 938.
Nola, E. di 988.
Normann, W. 949.
Ostwald, W. 935.
Pommerehne, H. 981.
Purgotti, A. 960.
Raken, H. 989.
Ransome, F. L. 987.
Reverdin, F. 949. 958. 966.
Ruhemann, S. 964.
Sand, J. 941.
Schimmel & Co. 969.
Schmölling, L. v. 985.
Schukow, I. 948.
Schwabe, G. 977.
Semmler, F. W. 966.
Silberrad, O. 982.
Smiles, S. 960.
Smits, A. 989.
Spiegel, L. 993.
Stapleton, H. E. 964.
Stokes, H. N. 987.
Sudendorf, T. 979.
Tanatar, S. 937.
Terwogt, P. C. E. M. 989.
Tiemann, F. 968.
Treutler, G. 962.
Tschirch, A. 970.
Vanino, L. 938.
Vignon, L. 948.
Villiger, V. 939. 940.
Vitali, D. 994.
Walther, J. 970.
Wechsler, E. 958.
Weiss, B. 958.
Winkler, L. W. 989.
Wohl, A. 947. 960.
Zawidzki, J. v. 936.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 22. Oktober 1900.

6d. L. 14445. **Alkoholische Getränke**, Verfahren zur Behandlung — mittels Manganate und des elektrischen Stromes. J. H. Lavollay u. G. E. Bourgoin, Paris. 28/6. 1900.

12o. E. 6214. **Chromoxydverbindungen**, Verfahren zur Darstellung komplexer organischer —. Dr. Gustav Eberle, Stuttgart. 24/12. 98.

12p. V. 3721. **Chlorkohlensäureester des Chinins**, Verfahren zur Herstellung der — und des Cinchonidins; Zus. z. Pat. 90848. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 8/11. 99.

12q. F. 12699. **Alkyloxybenzylanilin**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Homologen. Dr. Paul Fritsch, Marburg 5/3. 1900.

22b. T. 5795. **Akridinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — mittels Formaldehyd; Zus. z. Pat. 107517. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7/8. 98.

22b. T. 5938. **Akridinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — mittels Benzaldehyd; Zus. z. Pat. 107517. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/2. 98.

22c. D. 10812. **Oxazinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von tiefblau färbenden —; Zus. z. Pat. 104625. L. Durand, Huguenin & Cie., Hüningen in E. 9/7. 1900.

22d. C. 8620. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen — aus Dinitrophenylamidoinduzol. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 9/11. 99.

22d. G. 14109. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von Baumwolle in schwefelalkalischem Bade direkt färbenden —. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 3/1. 1900.

22d. K. 17861. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 15/8. 99.

39b. Z. 2986. **Celluloidartige Masse**, Verfahren zur Herstellung —. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin. 14/4. 1900.

40a. B. 24421. **Schwermetalle**, Verfahren zur Darstellung von —, bzw. deren Carbiden im Schmelzfluss. Louis Michel Bullier und La Société des Carbures Métalliques, Paris. 15/3. 99.

53g. H. 23200. **Viehfutter**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Rübenköpfen und aus Rübenblättern. Max Hecking, Dortmund. 1/12. 99.

78c. St. 5782. **Chlorat- bzw. Perchloratsprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung geschwefelter —. Ernest Auguste George Street, Paris. 8/6. 98.

85c. F. 12627. **Abwässer**, Verfahren zur Reinigung von —. Oscar Freysoldt, Stettin. 10/11. 99.

25. Oktober 1900.

4e. M. 16398. **Zündpillen**, Verfahren zur Herstellung von —. Adolf Martini, Berlin. 10/10. 98.

12i. M. 17961. **Borsäure**, Verfahren zur Herstellung von — aus Rohboraten unter gleichzeitiger Gewinnung von Chloraten. Charles Clifton Moore, Liverpool, Grfsch. Lancaster, England. 17/3. 1900.

12p. F. 12765. **Silberverbindungen der Proteïnstoffe**, Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen —; Zusatz z. Pat. 105866. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9/8. 97.

12p. V. 3722. **Chinin- und Cinchonidinkohlensäureester**, Verfahren zur Herstellung der —; Zus. z. Pat. 91370. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 8/11. 99.

22a. A. 7133. **Amidoammoniumazofarbstoffe**, Ver-

Klasse:

fahren zur Darstellung von —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 14/5. 1900.

22a. B. 25320. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender — aus Nitro-o-amidophenolsulfosäuren. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 14/8. 99.

22b. F. 9663. **Farbstoffe der Rhodaminreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/2. 97.

22b. F. 12307. **Phtalsäurefarbstoffe der Naphtalinreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/10. 99.

22f. B. 26605. **Bleiweiss**, Verfahren zum mechanischen Abtrennen des Wassers aus wasserhaltigem —. Gustav Bischof, Hythe Road, Willesden Junction, London. 19/8. 1900.

53e. H. 24202. **Milch**, Pasteurisierapparat für —. V. Hallas, Hamburg. 9/6 1900.

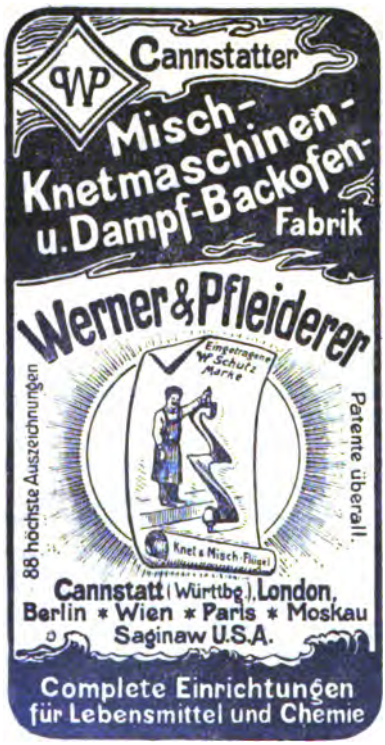
53h. R. 13947. **Margarine**, Verfahren, der — das Aroma erhitzter Naturbutter mitzuteilen. August Reibel, Neuss. 2/2. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.



R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franko gesandt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Digitized by Google

Nr. 19.
S. 1005—1048.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haepcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Anorganische Chemie. Jan von Zawidzki, Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische 1005. — E. Jory, Praktischer Apparat zur Darstellung von Arsentribromid 1005. — E. J. Constam u. J. Cora Bennett, Zur Konstitution der Hyperborate 1006. — Charles F. Mabery, Über Carborund 1006. — Thomas Bayley, Die Formel des Kobaltperoxyds 1006. — Fonzes-Diacon, Über Bleiselenide und -chloroselenide 1006. — V. v. Cordier, Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht etc. 1006.

Organische Chemie. C. Schuyten, Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung 1007. — W. G. Mixter, Explosionsprodukte von Acetylen etc. 1007. — G. L. Bourgerel, Die Verbrennung des Acetylens etc. 1008. — Th. Roman und G. Delluc, Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen 1008. — Louis Henry, Über Aminoalkohole 1008. — F. X. Schmalzhofer, Kondensation von Acetaldehyd 1009. — Hans Hofer, Elektrosynthese von Diketonen etc. 1009. — A. Béhal, Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure 1009. — Oskar Lutz, Einwirkung von Ammoniak etc. auf Halogenbernsteinsäuren 1009. — K. Busz, Krystallform des δ-Amidovaleriansäuregoldchlorids 1014. — Paul Goldberger, Anwendung der reduzierenden Wirkung hydroschwefliger Säure 1014. — F. J. Pond und Arthur S. Shoffstall, Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anisylidenacetophenondibromid 1014. — G. Cramer, Krystallform des Phenyl-p-kresylbromessigsäurelaktons 1015. — Rud. Wegscheider, Unterss. über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren 1015. — Rud. Wegscheider und Karl Bittner, Unterss. über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren 1016. — H. Simonis, Krystallformen von Kondensationsprodukten der Mandelsäure mit Naphtol und Resorcin 1017. — J. Bougault, Oxydation des Anethols etc. 1017; Über die bei der Oxydation des Anethols erhaltene Methoxyhydratropasäure etc. 1017; Synthese der p-Methoxyhydratropasäure 1017. — Paul Duden, Über synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe 1017. — P. Duden u. A. C. Macintyre, Über das Camphenamin etc. 1020. — Emil Tischler, Kondensation von o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure 1022. — Ernst Erdmann, Über den Geruchssinn etc. 1022. — Edward Schunck, Neue Unterss. über Indikan 1022. — Prunier, Glycerinphosphat des Chinins 1023; Glycerinphosphat des Chinins 1023.

Physiologische Chemie. E. Charabot, Bildung der Terpenverbb. in den Pflanzen 1024. — Em. Bourquelot u. J. Laurent, Über die Natur der Reservekohlehydrate etc.

Digitized by Google

1025. — A. C. Hof, Unterss. über die Topik der Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben 1025. — C. F. Cross, E. J. Bevan, J. S. Remington, Verdauung und Assimilation von Pentosen und Furfuroiden 1026. — A. Mosso, Physiologische Wirkung und therapeutische Verwendungen des komprimierten Sauerstoffs 1026.

Gärungschemie und Bakteriologie. Richard Meissner, Auftreten und Verschwinden des Glykogens in der Hefezelle 1026. — E. Kayser, Zur intracellulären Ernährung der Hefen 1027. — Allan Macfadyen, G. Harris Morris u. Sidney Rowland, Über ausgepreßtes Hefezellplasma (Buchner's „Zymase") 1028. — Jul. Stoklasa, Einfluß der Bakterien auf die Knochenzersetzung 1028. — Orla Jensen, Über die Enzyme im Käse 1029. — O. Emmerling, Über Spaltpilzgärungen 1030.

Medizinische Chemie. V. Babès u. E. Manicatide, Über gewisse spezifische Substanzen bei der Pellagra 1030. — W. Niebel, Über das Oxydationsprodukt des Glykogens mit Brom 1030. — Karl Grube, Zur Pathologie der Coma diabeticum 1030. — J. Pal, Physostigmin als Gegengift des Curare 1031. — R. Magnus, Über Diurese 1031. — Albert Gascard, Analyse subkutaner Verhärtungen 1031; Analyse von Darmsteinen etc. 1031. — S. Metalnikoff, Studien über das Spermatoxin 1031.

Agrikulturchemie. Béla von Bittó, Bodenunterss. im Tokayer Weingebiet 1032. — Charles Rimbach, Unterss. über die Bestimmung und Zusammensetzung des Humus etc. 1032. — Th. Pfeiffer, F. Moszeik und O. Lemmermann, Methodik der Düngerkonservierungsversuche 1032. — Th. Pfeiffer, Wirkung verschiedener Kalisalze auf die Zusammensetzung und den Ertrag der Kartoffeln 1033. — M. Gonnermann, Zur Frage des Wertes der Melassefuttermittel 1034. — Protokoll der Sitzung des Futtermittelausschusses 1034.

Analytische Chemie. F. Malméjac, Über einen einfachen Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus verschiedenen Tiefen 1034. — Heinrich Paweck, Die Anwendung der Netzelektroden in der Elektroanalyse 1035. — H. C. Sherman und Henry St. John Hyde, Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphomolybdänsäureanhydrid 1035. — F. A. Gooch und Julia C. Morris, Die jodometrische Bestimmung von Arsensäure 1035. — E. W. Hilgard, Freie arsenige Säure in Pariser Grün 1035. — J. K. Haywood, Die Analyse von arsenikhaltigen Insektenvertilgungsmitteln 1035. — Heinrich Göckel, Kolben zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl 1036. — W. F. Hillebrand u. H. N. Stokes, Der relative Wert der Mitscherlich'schen und der Fluorwasserstoffsäuremethode zur Bestimmung von Ferroeisen 1036. — F. B. Carpenter, Bestimmung von Pyrrhotin in Pyriten 1036. — Ph. E. Browning und J. B. Hartwell, Die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt durch die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf die Ferricyanide 1036. — S. W. Parr, Ein neues volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Kupfers 1037. — W. P. H. van den Driefsen Mareeuw, Einige Reaktionen auf Farbstoffe 1037. — F. Barnstein, Eiweißbestimmung 1037. — V. Delfino u. M. Miranda, Verfahren zur Bestimmung von Essigsäure 1038. — Joseph F. Geisler, Die Bestimmung von Fett in versüßter kondensierter Milch 1038. — C. A. Crampton, Die Brown-Taylor-Richard'sche Methode zur mikroskopischen Identifikation der Butter 1038. — R. E. Divine, Verfahren zur Bestimmung von freiem Alkali in Seifen 1038.

Technische Chemie. H. Mennicke, Zum Verhalten der Petroleumabfallschwefelsäure etc. 1039. — M. Gary, Einwirkung von Pferdejauche auf Portlandcement 1039. — H. Burchartz, Einfluß von Si-Stoffzusatz auf das Abbinden von Portlandcement 1039. — H. Claassen, Anwendung des überhitzten Dampfes in den Rübenzuckerfabriken 1040. — J. Weisberg, Neue Unters. über die Löslichkeit des Kalks etc. 1040. — E. Streiff, Zusammensetzung der Phonographen- und Graphophoncylinder 1041. — F. Pollak, Die substantiven Schwefelfarbstoffe 1041. — Julius Ephraim, Die Industrie der Phosphorzündhölzer 1042. — E. Baur, Über die Theorie der Gasglühstrümpfe 1042.

Patente 1042. — **Neue Patente** 1045.

Namenregister.

Babès, V. 1030.
Barnstein, F. 1037.
Baur, E. 1042.
Bayley, T. 1006.
Béhal, A. 1009.
Bennett, J. C. 1006.
Bevan, E. J. 1026.
Bittner, K. 1016.
Bittó, B. v. 1032.
Bougault, J. 1017.
Bourgerel, G. L. 1008.
Bourquelot, E. 1025.
Browning, P. E. 1036.
Burchartz, H. 1039.
Busz, K. 1014.
Carpenter, F. B. 1036.
Charabot, E. 1024.
Claassen, H. 1040.
Constam, E. J. 1006.
Cordier, V. v. 1006.
Cramer, G. 1015.
Crampton, C. A. 1038.
Cross, C. F. 1026.
Delfino, V. 1038.
Delluc, G. 1008.
Divine, R. E. 1038.
Dudháček, F. 1029.
Duden, P. 1017. 1020.
Emmerling, O. 1030.
Ephraim, J. 1042.
Erdmann, E. 1022.
Fonzes-Diacon 1006.
Gary, M. 1039.
Gascard, A. 1031.
Geisler, J. F. 1038.
Göckel, H. 1036.
Goldberger, P. 1014.
Gonnermann, M. 1034.
Gontscharuk 1026.
Gooch, F. A. 1035.
Grube, K. 1030.
Hartwell, J. B. 1036.
Haywood, J. K. 1035.
Henry, L. 1008.
Heynsius, D. 1018.
Hilgard, E. W. 1035.
Hillebrand, W. F. 1036.
Hof, A. C. 1025.
Hofer, H. 1009.
Hyde, H. S. J. 1035.
Jensen, O. 1029.
Jory, E. 1005.

Digitized by Google

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 19. 7. November.

Anorganische Chemie.

Jan von Zawidzki, *Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische.* Um über den Zusammenhang zwischen der Zus. eines Flüssigkeitsgemisches u. der Zus. seines gesättigten Dampfes Aufschluſs zu gewinnen, benutzte der Vf. eine Modifikation der Methode von LEHFELDT. Es wurden ca. 100 ccm des Flüssigkeitsgemisches in einem Thermostaten durch Variation des Druckes zum Sieden gebracht, wobei ein in der Fl. befindlicher, elektrisch zum Glühen gebrachter Platindraht dazu diente, den Siedeverzug aufzuheben. Der Dampf kondensierte sich in einer Vorlage, aus der kleine Proben zur Unters. entnommen werden konnten. Man konnte in dem App., ohne gezwungen zu sein, ihn auseinander zu nehmen oder zu reinigen, nacheinander die ganze Reihe der Mischungen zweier Fll. destillieren. Die Unters. der Fl. und ihres Destillates erfolgte auf refraktometrischem Wege, wozu sehr wenig Fl. ausreichte. Es wurden vorher die *Brechungsindizes* n_D *von Flüssigkeitsgemengen* bekannter Zus. im PULFRICH'schen Totalreflektometer gemessen, so daſs nachher aus den Brechungsindizes die Zus. erschlossen werden konnte. Die untersuchten Flüssigkeitspaare waren: Bzl. und Kohlenstofftetrachlorid, Bzl. und Äthylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid und Äthylacetat, Kohlenstofftetrachlorid und Jodäthyl, Äthylacetat und Jodäthyl, Essigsäure und Bzl., Essigsäure und Toluol, Pyridin u. W., Schwefelkohlenstoff und Methylal, Schwefelkohlenstoff und Aceton, Chlf. u. Aceton, Äthylenbromid und Propylenbromid.

Für die Abhängigkeit der Zus. des Dampfes von der Zus. der Fl. hat MARGULES die Differentialgleichung aufgestellt:

$$\frac{d\ ln\ p_1}{d\ ln\ x} = \frac{d\ ln\ p_2}{d\ ln\ (1-x)},$$

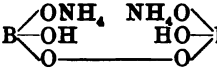
worin p_1 und p_2 die Teildrucke der Stoffe, x und $1-x$ die Gehalte des Flüssigkeitsgemisches in Molenbrüchen bedeuten. Diese Gleichung wurde von dem Vf. in drei verschiedenen integrierten Formen benutzt. Es ergab sich in allen Fällen eine gute Bestätigung der Formel von MARGULES, und zwar nicht nur bei Fll. von normalen Dampfdichten, sondern auch bei solchen, deren DD., wie z. B. die der Essigsäure, abnorm ist. (Z physik. Ch. **35**. 129—203. 16/10. Leipzig. Physikalisch-chem. Inst.)

BODLÄNDER.

E. Jory, *Praktischer Apparat zur Darstellung von Arsentribromid.* Vf. stellt das $AsBr_3$ durch Überleiten von Bromdämpfen über As her. Eine Retorte, welche das Brom enthält, wird auf dem Wasserbade erhitzt; sie ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, der einmal ein S-förmig gebogenes WELTER'sches Sicherheitsrohr trägt und dann eine Röhre für die Bromdämpfe. Letztere ist zweimal gebogen und so angeordnet, daſs das kondensierte Brom in die Retorte zurückfließen kann. Sie steht auſserdem mit einem aus schwer schmelzbaren Glase bestehenden Rohre in Verb., welches das As aufnehmen soll, u. welches, um eine Verflüchtigung des As bis in die Vorlage hinein zu verhüten, am anderen Ende lang ausgezogen sein muſs. Die Vorlage selbst muſs doppelt tubuliert sein; der zweite Tubus soll durch ein Rohr verschlossen sein u. so die Verb. mit der Luft herstellen.

Digitized by Google

Man erhält mittels des Apparats ein wohl krystallisiertes Präparat, das nicht weiter gereinigt zu werden braucht, wenn man bei der Darst. für einen Überschuſs von As. Sorge getragen hatte und die Bromdämpfe langsam entwickelt hatte. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 312—13. 1/10. Montpellier. Höhere Pharmacieschule.) PROSKAUER.

E. J. Constam und **J. Cora Bennett**, *Notiz zur Konstitution der Hyperborate.* Die *Hyperborate* zeigen in mancher Hinsicht Ähnlichkeit mit den Persulfaten und Percarbonaten. Vff. untersuchten deshalb die Frage, ob die den ersteren zugeschriebene Formel BO_3X nicht vielleicht zu verdoppeln sei, also dem *Ammoniumborat* vielleicht die Formel  zukomme.

Die Analyse des *Natriumhyperborats* ergab die Formel $NaBO_3$, diejenige des über P_2O_5 getrockneten Ammoniumhyperborats die Formel NH_4BO_3, so daſs hiernach eine definitive Entscheidung nicht zu treffen war. Eine Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit des Na-Salzes aber ergab A = 9,4 Einheiten, u. hiermit ist die Überborsäure zweifellos als einbasische S. charakterisiert, deren Salze der Formel BO_3X entsprechen. — Ein Vers., durch Elektrolyse des Natriumorthoborats in wss. Lsg. zu dem Hyperborat zu gelangen, war, wie nach obigem vorauszusehen, völlig erfolglos. (Z. anorg. Ch. **25**. 265—69. 12/10. [28/7.] Zürich.) RUFF.

Charles F. Mabery, *Über Carborund.* *Carborund* soll nach Journ. Americ. Chem. Soc. **15**. 411; MÜHLHÄUSER, C. **93**. II. 933; **94**. I. 7 eine amerikanische Erfindung von E. H. ACHESON sein. Dies wird durch eine richterliche Entscheidung widerlegt, welche die Priorität der Erfindung EUGENE H. und ALFRED H. COWLES in vollem Maſse anerkennt. Vf. hat auf diese Priorität schon im Jahre 1893 hingewiesen und betont, daſs den Herren COWLES das Verf., Erze u. andere Substanzen im elektrischen Ofen zu reduzieren, bereits im Jahre 1884 patentiert wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 706—7. Oktober. [5/6.] Cleveland.) RUFF.

Thomas Bayley, *Die Formel des Kobaltperoxyds.* Veranlaſst durch die Arbeit von T. MOORE (Chem. News **82**. 73; C. **1900**. II. 644) veröffentlicht Vf. eine neue Bestimmungsmethode des Peroxyds. Kobalt wird als Sulfat nach vorsichtigem Glühen bei schwacher Rotglut gewogen und dann das Peroxyd niedergeschlagen. Der Nd. wird in ein Asbestfilter gewaschen u. dort mit verd. H_2SO_4 in Ggw. einer bekannten Menge von Ferrosalz gel. Den Überschuſs unoxydiert gebliebenen Eisens titriert man dann mit Dichromatlsg. Das Resultat dieser Bestimmungen ist die Bestätigung dessen, daſs durch Chlor oder Brom und Alkali in der Kälte Co_2O_5 niedergeschlagen wird, während bei 100° eine niedriger oxydierte Form entsteht. (Chem. News **82**. 179—80. 12/10.) FROMM.

Fonzes-Diacon, *Über Bleiselenide und -chloroselenide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 721—24. 5/10. — C. **1900**. I. 1201.) HESSE.

V. v. Cordier, *Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln.* (II. Mitteilung, vgl. Monatshefte f. Chemie **21**. 184; C. **1900**. I. 949.) Vf. setzt die Verss. mit dem früher beschriebenen App. fort und findet, daſs rotes Licht das Entstehen von Chlorsilber nicht fördert, wohl aber blaues u. violettes Licht. Wird das Licht durch eine hinreichend dicke Chlorschicht filtriert, so verhält es sich im allgemeinen wie rotes Licht; trockenes Chlor schwächt die aktivierende Kraft des weiſsen Lichtes nur wenig, feuchtes Chlor schwächt dagegen bedeutend, feuchtes Chlor, das Spuren von Wasserstoff enthält, noch viel mehr. Röntgenstrahlen sind so gut wie ohne Einw. auf die Rk. zwischen Silber und Chlor. (Monatshefte f. Chemie **21**. 655—70. 29/9. [15/6.*] Graz. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) FROMM.

Digitized by Google

Organische Chemie.

C. Schuyten, *Über die Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung.* Die Bedingungen der Zers. des Jodoforms in Chlf.-Lsg. wurden vom Vf. systematisch untersucht, indem unter Variation der Konzentration, der Temperatur, der Belichtung und des anwesenden Luftquantums die jeweils freigewordene Jodmenge bestimmt wurde. Es ergab sich, daſs bei gleicher Lichtquelle:

1. bei Luftzutritt, gleicher Konzentration und gleicher Temperatur die kleinste Menge Substanz sich relativ am stärksten zersetzt;

2. bei verschiedener Konzentration in der verdünntesten Lsg. die stärkste Zers. eintritt;

3. bei verschiedenen Temperaturen die höchste Temperatur die stärkste Zers. bewirkt;

4. bei Anwesenheit verschiedener Luftmengen die Zers. um so stärker ist, je mehr Luft mit der Lsg. in Berührung ist.

Bei Luftausschluſs und verschieden starker Belichtung bewirkt die stärkere Lichtquelle die stärkere Zers.

Bei Lichtausschluſs vermag nur Temperaturerhöhung eine Jodabscheidung hervorzurufen; ohne solche blieben im Dunkeln bereitete und im Dunkeln aufbewahrte Lsgg. wochenlang unverändert. Bemerkenswert ist, daſs eine Lsg., welche einige Zeit dem Lichte ausgesetzt war, und in welcher die Jodausscheidung begonnen hat, auch nach erfolgtem Lichtausschluſs fortschreitende Zers. zeigt, wofür eine einwandsfreie Erklärung bisher nicht gegeben werden kann. Eine besondere Versuchsreihe ergab noch, daſs bei Anwesenheit eines zur Abscheidung der gesamten Jodmenge theoretisch nicht hinreichenden Luftquantums die Jodausscheidung beim Stehen wahrscheinlich doch bis zu 100% fortschreitet.

Die Fortsetzung der Unters. soll ermitteln, welche Strahlen des weiſsen Lichtes die stärkste Zers. des Jodoforms bewirken. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **38**. 625 bis 639. 4/8. [Juni.] Antwerpen. Priv.-Lab.) PRAGER.

W. G. Mixter, *Explosionsprodukte von Acetylen und von Mischungen des Acetylen mit Stickstoff.* Vf. setzte die Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 5; C. **1900**. I. 504 beschriebenen Verss. fort, und zwar wurde sowohl reines Acetylen wie Gemische von solchem mit N oder mit atmosphärischer Luft in der Bombe zur Explosion gebracht. Dabei fand sich nachher allemal Acetylen noch vor, daneben Cyanwasserstoffsäure und Kondensationsprodd. Es zeigte sich, daſs bei dem geringsten Druck, bei dem eben noch die Explosion eintritt, die nachträglich vorhandene Acetylenmenge weit kleiner ist, als wenn der Druck anfänglich gleich drei oder mehr Atmosphären beträgt, doch lieſs sich noch keine gesetzmäſsige Beziehung zwischen Druck u. jener Acetylenmenge erkennen. Nach Explosionsverss. in einer U-Röhre läſst sich durch rasches Abkühlen die unzersetzte Acetylenmenge nicht vergröſsern, so daſs die Vermutung, dieselbe sei gar kein Rest des ursprünglichen Gases, an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Über die Synthese der Cyanwasserstoffsäure in der Bombe nach der Explosion kann keinerlei Zweifel bestehen, in der U-Röhre aber ging der N keine Verb. ein. Im letzteren Falle nahmen die Explosionsgase durch Verschieben einer Quecksilbersäule einen gröſseren Raum ein, so daſs es vielleicht für den N an der zum Eingehen einer Verb. erforderlichen Zahl von Berührungspunkten fehlte. Die in der Bombe zurückbleibende Menge von Cyanwasserstoffsäure scheint nicht von dem N-Gehalt der explodierten Mischung abhängig zu sein, denn 15% N in dem Gasgemisch lieſsen bei 4 Atmosphären ebenso viel zurück, wie 28% bei 5 Atmosphären. Acetylen

Digitized by Google

und Ammonium liefern bei weit niedrigerer Temperatur Cyanwasserstoffsäure als N unter den angeführten Bedingungen. (Am. J. Science, Silliman [4] **10**. 299—309.) Hazard.

G. L. Bourgerel, *Die Verbrennung des Acetylens in einer mit Sauerstoff bereicherten Luft.* Mit Acetylen erhält man in der Gebläselampe recht hohe Temperaturen, bei denen man Nickel und reines Gold ohne Mühe schmelzen kann. Als Vf. die Luft durch Sauerstoff ersetzte, erhielt er merkwürdigerweise eine stark leuchtende Flamme, welche eine sehr harte und glänzende Kohle absetzte. Die Gase mischten sich eben nicht, sondern brannten direkt an der Berührungsstelle im Inneren der Gebläselampe. Bessere Resultate erhielt Vf., indem er der Luft vorher nur etwas Sauerstoff beimischte. Man erreicht durch passende Regulierung so leicht die Schmelztemperatur von Platin. (Mon. scient. [4] **14**. II. 669. Oktober.) Muhlert.

Th. Roman u. **G. Dellue**, *Über die Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen.* Vff. haben früher (S. 498) über den Nachweis von Urobilin im Harn mittels Zinksalzen berichtet und bei dieser Gelegenheit Erwähnung gethan, daſs Alkohole des Handels mitunter mit Urobilinlsg. ohne weiteres die charakteristische Fluoreszenz gaben, so daſs dadurch die Ggw. von Zink festgestellt war. Das Zink stammte aus den galvanisierten Behältern, in denen man heute den Alkohol zu befördern pflegt. Von sieben Proben wurden in drei auf diese Weise Zinkgehalt festgestellt. Derselbe konnte auch noch im Trockenrückstande der betreffenden Alkohole durch die bekannten Reagenzien für Zn nachgewiesen werden. Die Aufnahmefähigkeit des Alkohols für Zink aus galvanisch verzinkten Behältern konnten Vff. durch direkte Verss. konstatieren. Der Zinkangriff geht nicht so schnell vor sich in Gefäſsen, die dem Alkohol nur eine geringe Oberfläche bieten, als in verzinkten Schwarzblechflaschen. Der Gehalt der so verunreinigten Alkohole an Zn war gering; er betrug höchstens 6,4 mg im l. Alkohol. Um A. auf Zinkgehalt zu prüfen, fügt man zu 2 ccm einer Urobilinlösung in Chlf. 5 ccm absol. A. hinzu und dann einige Tropfen desjenigen Alkohols, in welchem man das Zn vermutet. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 265—67. 15/9. [1/8.*] Pharmaz. Gesellsch.) Proskauer.

Louis Henry, *Über Aminoalkohole.* Der Vf. beschreibt zwei bisher nicht dargestellte Aminoalkohole. *1-Aminobutanol(4)*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, entsteht durch Reduktion von γ-Cyanpropylalkohol in absol.-alkoh. Lsg. mittels Natriums. Farblose Fl. Kp_{34}. 125°. Kp_{776}. 206°. D^{12}. 0,967. L. in A., unl. in Ä. In W. löst sich die Verb. unter Erwärmung u. Hydratbildung. Das Dibenzoylderivat, $C_7H_5O \cdot NH \cdot C_4H_8O \cdot C_7H_5O$, bildet Nadeln vom F. 58°. Bei der Einw. von salpetriger S. auf Aminobutanol scheint neben dem n. Reaktionsprod., Tetramethylenglykol, auch die Verb. $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ zu entstehen. Mit Formaldehydlsg. reagiert Aminobutanol unter B. der Verb. $HO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_4H_8 \cdot OH$. — *1-Aminopropanol(2)*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, wurde durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb. mit Eisen und Essigsäure erhalten. Es siedet unter 750 mm bei 160°; eine genauere Beschreibung desselben soll folgen.

Der Vf. behandelt darauf den Einfluſs des Ersatzes verschiedener Substituenten (OH, Cl, NO_2) durch NH_2 bei Verbb. mit 2 u. 3 C-Atomen, soweit dieser Einfluſs durch die Siedetemperaturen der Verbb. zum Ausdruck gelangt. Es zeigt sich, daſs der Kp. jedesmal dann relativ hoch liegt, wenn durch Eintritt der Aminogruppe ein Aminoalkohol, $X \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, entstanden ist. Der Vf. schlieſst hieraus auf eine Reaktion zwischen der OH- und NH_2-Gruppe und teilt zur Begründung eine Beobachtung mit, wonach sich flüssige Amine wie Diäthylamin, Isobutylamin, Isoamylamin, Piperidin in Methyl- oder Äthylalkohol etc. unter erheblicher Erwärmung lösen, während beim Lösen in Äthyläther oder Essigester keine Rk. bemerkbar ist.

Digitized by Google

Den Einfluſs der Aminogruppe auf die Alkoholfunktion des Hydroxyls weist der Vf. nach durch die Beobachtung, daſs die Aminoalkohole der Formel $HO \cdot CH_2 \cdot NR_2$ mit Blausäure, Aminen oder aliphatischen Nitrokörpern unter H_2O-Austritt reagieren, wodurch Verbb. wie $NC \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, $O_2N \cdot C(CH_2 \cdot N \cdot C_5H_{10})_3$ gebildet werden. Diese Reaktionsfähigkeit scheint auch noch den Aminoalkoholen des Typus $HO \cdot \overset{|}{C} - \overset{|}{C} \cdot NH_2$ eigen zu sein; dem eingangs beschriebenen Aminobutanol kommt sie dagegen nicht zu.

Zum Schluſs teilt der Vf. mit, daſs das Oxyd, $CH_2 \cdot \overset{\frown O \frown}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$, im Gegensatz zum Äthylenoxyd einer Rk. mit Ammoniak oder Aminen nicht fähig ist, und spricht die Vermutung aus, daſs sich Trimethylenoxyd, $\overset{\frown O \frown}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, analog verhalten werde. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **38**. 584—606. [4/8.*].) PRAGER.

F. X. Schmalzhofer, *Über die Kondensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd.* Durch Einw. von trockenem K_2CO_3 auch durch alkoh. KOH auf ein Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd entsteht der *Aldol* $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3)CHO$, Kp_{20}. 92°, l. in 30 Teilen W., ll. in A. u. Ä., welcher leicht in eine zähflüssige, dimolekulare Modifikation übergeht u. sich beim Erhitzen unter Verlust von W. in Tiglinaldehyd verwandelt. Wird der Aldol mit Essigsäureanhydrid gemengt und mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt, so wird er acetyliert zu dem *Acetylderivat* $CH_3 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. Durch Aluminiumamalgam wird der Aldol reduziert zu dem *Glykol*, $C_5H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$, Kp_{20}. 112—115°, Kp. 200°, l. in W., A. u. Ä. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Glykol den *Diacetylglykol*, $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2(OCOCH_3)$, Kp_{12}. 107—108°. Durch Behandlung mit H_2SO_4 im Rohr bei 140—150° wird der Glykol in zwei Verbb. übergeführt. Die erste derselben ist wahrscheinlich *Methyläthylacetaldehyd*, Kp. 90—95°, denn sie reduziert Silberoxydammoniak und kann zu einer S., Kp. 175°, oxydiert werden, die andere ist ein *Anhydrid* $(C_5H_{10}O)_2$, Kp. 180—185°, welches durch W. bei 200° in den Glykol zurückverwandelt wird, u. dem vielleicht die Formel: $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3 \cdot CH \text{——} O \text{——} CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ zukommt. Durch Oxydation des Glykols mit $KMnO_4$ entsteht, wie erwartet, die bereits bekannte *α-Methyl-β-oxybuttersäure*, die Oxydation des Aldols geht dagegen weiter, indem dabei *Methyläthylketon* entsteht. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf den Aldol erhält man ein Gemenge von Oximen des Aldols u. des Tiglinaldehyds. — Bei der Einw. von 8%ig. alkoh. KOH auf Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd entsteht neben Methyläthylakroleïn, Crotonaldehyd u. dem oben erwähnten Aldol eine Verb. Kp. 198—207°, welche 4 Atome Brom aufnehmen kann, und die Vf. geneigt ist, für *Tiglinalkoholtiglinsäureester* zu halten. (Monatshefte f. Chemie **21**. 671—92. 20/9. [21/6.*] Wien. Univ.-Lab. des Prof. AD. LIEBEN.) FROMM.

Hans Hofer, *Über die Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen.* (Elektrochem. Ztschr. **7**. 145—53. 1/10. — C. **1900**. I. 801.) BODLÄNDER.

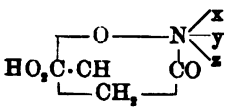
A. Béhal, *Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 745—60. 5/10. — C. **1900**. II. 313. 750.) HESSE.

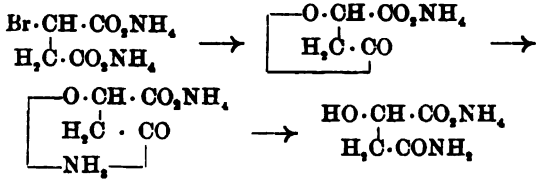
Oskar Lutz, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren.* Aus 1-Brombernsteinsäure und NH_3 entsteht, wie von WALDEN und Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2795; C. **98**. I. 196) nachgewiesen worden, nicht die erwartete Asparaginsäure (cf. KEKULÉ, „Lehrbuch der organ. Chemie“, II. 178; BERNTHSEN, „Kurzes Lehrbuch etc.“, V. Aufl. 250), sondern ein Isomeres derselben.

Digitized by Google

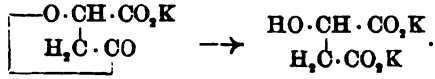
Diese seinerzeit als d-Aminobernsteinsäure bezeichnete S. besitzt die Konstitution des *β-Äpfelsäuremonamids*, der *β-Malaminsäure*, $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Es wurde schon damals darauf hingewiesen, daſs die vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entferntere Carboxylgruppe frei sein und sich an der Rk. beteiligen muſs. Gegen die damals aber, von zwei restierenden Möglichkeiten, angenommene Struktur sprechen zahlreiche Verss. des Vf.'s, durch welche festgestellt ist, daſs diese Verb. bei vorsichtiger Einw. nicht in Asparaginsäure sich umwandeln läſst, daſs mithin ein O-Atom am asymmetrischen C sitzen muſs. Es ist nun Vf. auch gelungen, aus Äpfelsäurediamid, sowie aus saurem Äpfelsäureester direkt ein mit obiger β-Malaminsäure identisches Prod. darzustellen.

Vf. giebt den Reaktionsprodukten von Halogenbernsteinsäuren mit NH_3, resp. Aminbasen das nebenstehende Schema. Während nun tertiäre Basen gleichsam zwangsweise in dieser Stellung verbleiben, geben sekundäre und primäre ein H-Atom zum asymm. C. Diese OH-Gruppe läſst sich auch direkt in alkal. Lsg. durch Uranylnitrat (Methode von WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2889; C. **98**. I. 168) nachweisen. Die weiter unten beschriebene Pyridinaminobernsteinsäure zeigt diese Rk. nicht. — Die der B. von β-Malaminsäuren zu Grunde liegende Rk. verläuft in diesem Sinne nur, falls mindestens 3 Mol. Base auf 1 Mol. S. wirken. Die einzelnen Phasen der Rk. denkt sich Vf. demnach:





Es tritt also eine Wanderung des Carboxylsauerstoffs zum asymm. C-Atom hin ein. Für Alkalien kann gleichfalls die B. einer intermediären β-Laktonsäure angenommen werden:



Folgende Verss. sprechen für obige Ansichten. Versetzt man l-Brombernsteinsäure mit 2 Mol. NH_3 in absol. Methylalkohol, so wird in der Kälte alles Br abgespalten. Das Filtrat zeigt einen sehr geringen Säuregehalt. Kocht man dasselbe mit W., so erreicht der Verbrauch an Base, je nach der Zeit, schlieſslich die theoretisch geforderte Grenze. Wird nur 1 Mol. NH_3 benutzt, so wird ebenfalls alles Br abgespalten, die Acidität ist aber von vornherein groſs.

β-Malaminsäuren. d-β-Malaminsäure, $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, entsteht auſser in methylalkoholischer Lösung (l. c.) auch durch Einwirkung von wässeriger NH_3 (60 ccm konz. NH_3) auf l-Brombernsteinsäure (30 g in 250 g W.) zu 80%. Also Amidbildung in wss. Lsg.! F. 149°. 100 Teile Wasser lösen bei 18° 7,52 Teile. D^{18}_4. vac. 1,577 (die Wägungen auf das Vakuum reduziert). $[\alpha]_D = +9{,}70°$ in W. bei c = 3. — $C_4H_6O_4NAg$, glänzende Blättchen, zeigt $[\alpha]_D = +16{,}4°$ in W. bei c = 5. $K = 0{,}0286$. *l-β-Malaminsäure* wurde aus d-Chlorbernsteinsäure dargestellt. Als Nebenprod. entsteht Fumarsäure in wechselnder Menge. Ausbeute 70%. F. 148,5—149°. $[\alpha]_D = -9{,}33°$ in W. bei c = 3. 100 Tle. W. lösen bei 18° 7,50 Tle. D^{18}_4. vac. 1,576. Wird durch Basen ebenso leicht wie der Antipode verseift und bildet l-Äpfelsäure. — $C_4H_6O_4NNa$ zeigt $[\alpha]_D = -27{,}32°$ in W. bei c = 3,252. Diese S. erhält man auch aus l-Äpfelsäurediamid u. dem sauren Äpfel-

Digitized by Google

säureester (s. unten). *i-β-Malaminsäure* wurde aus NH_3 und i-Brombernsteinsäure erhalten. Ausbeute 62%. F. 148°. Fast unl. in Methylalkohol und A., unl. in Ä. 100 Tle. W. lösen bei 18° 4,02 Tle. D^{18}_4. vac. 1,526. Die S. läfst sich aus gleichen Mengen der optischen Antipoden gewinnen, ist also die razemische Form. Dieses wurde auch durch direktes Spalten mit Cinchonin erwiesen. *d-β-malaminsaures Cinchonin* hat den F. 165—167° und ist schwerer l. in W., als die l-Verb.

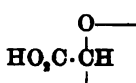
Die i-β-Malaminsäure ist von der Malaminsäure von CURTIUS u. KOCH (J. pr. Chem. **38**. 480; C. **89**. I. 129) durchaus verschieden. Bei einer Wiederholung der Verss. von CURTIUS und KOCH gelang es Vf. aber nicht, die von jenen Autoren beschriebene S. zu erhalten. Es entstand aus 7 g Diazosuccinaminsäureäther 0,8 g i-β-Äpfelsäuremonamid. Es mufs also bei der Einw. von NH_3 auf Diazobernsteinsäureäther zum mindesten ein Teil des gebildeten *Diazosuccinaminsäureäthers* die Konstitution $RO_2C \cdot CN_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ haben. KEKULÉ (LIEBIG's Ann. **130**. 25) scheint die i-β-Malaminsäure unter Händen gehabt zu haben. — Während die Salze der β-Malaminsäure in wss. Lsg. in der Hitze sehr beständig sind, wie schon aus der B. folgt, ist die freie S. beim Erhitzen in wss. Lsg. unbeständig. Das optische Drehungsvermögen steigt, und der Titer gegen $Ba(OH)_2$ wird geringer; die freie Carboxylgruppe ist also sehr reaktionsfähig. — Die Regel von WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1707; C. **96**. II. 333), dafs bei optischen Isomeren der höher schm. Form die geringere Löslichkeit und ein geringeres Molekularvolum entspricht, trifft bei den β-Malaminsäuren nicht zu.

Einw. des Benzylamins auf Halogenbernsteinsäuren. Es entstehen hierbei β-Benzylmalaminsäuren. Beim Erhitzen gehen diese SS. in Imide über. *d-β-benzylmalaminsaures Benzylamin*, $C_7H_7 \cdot H_2NO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot C_7H_7$, bildet sich aus 50 g l-Brombernsteinsäure in Methylalkohol und 82 g Benzylamin. Ausbeute 65%. Löslich in W. und Methylalkohol, wl. in A., praktisch unl. in Ä. F. 152—153°. $[\alpha]_D^{20} = +31{,}43°$ in Methylalkohol bei c = 5. $[\alpha]_D = +28{,}0°$ in W. bei c = 2,5. Durch Umsetzung mit $AgNO_3$ entsteht $C_{11}H_{12}O_4NAg$. Mit HCl fällt die freie *d-β-Benzylmalaminsäure*, $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, in glänzenden Blättchen aus. Ll. in Methylalkohol und A., swl. in W., unl. in Ä. F. 130—131°. 100 Tle. W. lösen bei 18° 1,36 Tle. S. D^{18}_4. vac. 1,347. $[\alpha]_D = +13{,}6°$ in CH_3OH bei c = 5 und $+14{,}32°$ bei c = 2,5°. $[\alpha]_D = +13{,}14°$ in Alkohol bei c = 5. Die Säure kann direkt auch in wässeriger Lösung dargestellt werden. $C_{11}H_{12}O_4NNa$ zeigt $[\alpha]_D = +33{,}8°$ in W. bei c = 2,95. In analoger Weise wurden dargestellt: *l-β-benzylmalaminsaures Benzylamin* aus d-Chlorbernsteinsäure. F. 152—153°. $[\alpha]_D^{20,5} = -31{,}33°$ in CH_3OH bei c = 5. *l-β-Benzylmalaminsäure*, F. 130—131°. $[\alpha]_D = -13{,}8°$ in CH_3OH bei c = 5. 100 Tle. W. lösen bei 18° 1,39 Tle. S. D^{18}_4. vac. 1,349. *i-β-benzylaminsaures Benzylamin*, aus i-Brombernsteinsäure. F. 149°. Löslich in W. und CH_3OH, unl. in Ä. Das Ag-Salz ist $C_{11}H_{12}O_4NAg$. *i-β-Benzylmalaminsäure*. F. 131°. 100 Tle. W. lösen bei 18° 0,820 Tle. Säure. D^{18}_4. vac. 1,360. Die Regel von LIEBISCH (LIEBIG's Ann. **286**. 140; C. **95**. II. 118), dafs die Vereinigung optisch isomerer Körper zu einer krystallisierten razemischen Verb. unter Kontraktion stattfindet, erweist sich somit für diesen Fall als nicht gültig.

Über die Pyridinaminobernsteinsäure. Es wurde untersucht, in welcher Art tertiäre Basen bei der vorliegenden Rk. wirken. Tribenzylamin giebt nur inaktive Prodd. Bessere Resultate giebt Pyridin. Die erhaltenen Prodd. sind äufserst schwache Säuren, die als solche sich aus alkoh. Lsg. ausscheiden, da sie mit der schwachen Base Pyridin keine Salze zu bilden vermögen. Die Rk. vollzieht sich auch in W., aber langsamer. Bei der Verseifung mit KOH oder HCl in der Hitze entsteht keine Äpfelsäure, wie in Analogie mit Triäthyl- u. -isobutylamin (WALDEN und LUTZ, l. c.) zu erwarten war, was für die eingangs aufgestellte Formel spricht.

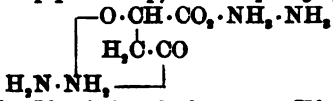
Digitized by Google

d-Pyridinaminobernsteinsäure, von nebenstehend. Struktur, entsteht aus 15 g l-Brombernsteinsäure in 100 ccm Methylalkohol und 20 g Pyridin nach 2 Monat. zu 78%. F. 190—191° (Zers.). Ll. in h. W., Alkalien und SS., sl. in k. W., unl. in A. und Ä. 100 Tle. W. lösen bei 18° 1,67 Tle. D^{18}_4. vac. 1,435. $[\alpha]_D = +10{,}6°$ bei c = 5 in 1 Tl. $^1/_1$ n. HCl + 4 Tln. W. $C_9H_8O_4NNa$ hat $[\alpha]_D = +17{,}01°$ in W. bei c = 3,01. $C_9H_8O_4NAg$ ist am Licht sehr unbeständig. — *l-Pyridinaminobernsteinsäure* entsteht aus d-Chlorbernsteinsäure u. Pyridin in etwa 4 Monaten. F. 190—191°. $[\alpha]_D = -10{,}5°$ bei c = 5 in 1 Tl. $^1/_1$ n. HCl + 4 Tln. W. 100 Tle. W. lösen bei 18° 1,435 Tle. S. D^{18}_4. vac. 1,435. — *i-Pyridinaminobernsteinsäure* wurde aus i-Brombernsteinsäure dargestellt. F. 186—187°. 100 Tle. W. lösen bei 18° 1,70 Tle. S. D^{18}_4. vac. 1,435.

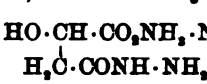


Einwirkung von Dibenzylamin auf l-Brombernsteinsäure. 30 g Dibenzylamin werden mit 10 g l-Brombernsteinsäure in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. versetzt. Das vom bromwasserstoffsauren Diphenylamin abfiltrierte Reaktionsprod. stellte einen Sirup vor. Es wurde daher mittels HCl die freie S. dargestellt. Trotz gleicher prozentualer Zus. werden Fraktionen von verschiedenen FF. (145—148°, 150°, 150—154°, 153—154°) u. verschiedenen optischen Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ in A. = — 27,5°, — 10,44°, — 5,0°, — 1,2°) erhalten. Die Vermutung, daſs hierbei auch i-S. entstehe, oder daſs das Ausgangsmaterial geringe Mengen von i-Brombernsteinsäure enthalte, muſste fallen gelassen werden, da sich erwies, daſs bei Zugabe von etwas mehr als äquivalenter Menge Benzylamin in methylalkoh. Lsg., die vorher am wenigsten aktive Probe die gröſste Drehung zeigte (—, + 23,9°, + 34,4°, + 36,8°). Die S. muſs daher zum mindesten aus zwei Isomeren bestehen, von denen der einen, der *β-Dibenzylmalaminsäure*, die Konstitution $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CON(C_7H_7)_2$ zukommt. Methylbenzylamin reagiert auf l-Brombernsteinsäure analog.

Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf die Halogenbernsteinsäuren. Diese Basen reagieren in anderer Weise als NH_3. Aus Hydrazin und l-Brombernsteinsäure entsteht eine *Verbindung* $C_4H_{12}O_4N_6$, wahrscheinlich hydrazinaminobernsteinsaures Hydrazin (I.) oder hydrazinmalaminsaures Hydrazin (II.) Leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D = +34{,}83°$ in W. bei c = 5. Verseifung mit Alkalien oder verdünnten SS. giebt d-Äpfelsäure. — Phenylhydrazin (3 Mol.) und l-Brombernsteinsäure (1 Mol.) in alkoh. Lsg. geben als Hauptprod. *Äpfelsäurediphenylhydrazid* (III.). L. in h. CH_3OH oder h.

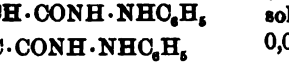


I.



II.

A. F. 214°. Identisch mit dem vom Vf. hergestellen Prod. aus Äpfelsäureester u. Phenylhydrazin, F. 214—215°, und mit dem Hydrazid von BÜLOW vom F. 213° (LIEBIG's Ann. **236**. 195). In 100 ccm absolutem A. lösen sich bei 18° 0,0052 g, resp. 0,0070 g.



III.

Über die Konstitution der Verbb. aus Halogenbernsteinsäuren und NH_3. Zur weiteren Festlegung der Konstitution der β-Malaminsäure werden folgende Rkk. durchgeführt. *β-Malaminsäure* entsteht bei der partiellen Verseifung des Äpfelsäurediamids mit HCl (38% Ausbeute wegen der Zersetzlichkeit der freien Malaminsäure) oder KOH (60% Ausbeute); ferner aus dem sauren Äpfelsäuremethyl- oder -äthylester, welche beide am bequemsten durch partielle Verseifung darstellbar sind, und NH_3. Saure Äpfelsäureester nach DEMONDÉSIR (C. r. d. l'Acad. des sciences **33**. 227) darzustellen, gelang übrigens nicht. Die β-Malaminsäure ist auch durch die Leitfähigkeitszunahme beim Na-Salz, $\mu_{1024} - \mu_{32} = 9{,}42$, als einbasisch charakterisiert.

Digitized by Google

Über die Diamide der Äpfelsäure. Wird eines der β-malaminsauren Silbersalze mit Alkyljodid behandelt, so resultiert der entsprechende Ester, welcher mit alkoh. NH_3 das Äpfelsäurediamid giebt. Die Konstitution des letzteren, welche im BEILSTEIN mit einem „?" versehen ist, wird somit als $H_2NOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ festgestellt. — *d-β-Malaminsäuremethylester*, $H_3CO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, aus dem Silbersalz + CH_3J. L. in h. CH_3OH. F. 75—76°. $[\alpha]_D = +12{,}7°$ in CH_3OH bei c = 5. — *d-Äpfelsäurediamid*, aus der vorigen Verb. u. methylalkoh. NH_3. F. 156 bis 157°. $[\alpha]_D = +37{,}9°$ in W. bei c = 5. — *l-β-Malaminsäuremethylester*. F. 75 bis 76°. $[\alpha]_D = -12{,}5°$ in CH_3OH bei c = 5. — *l-Äpfelsäurediamid*. F. 156—157°. $[\alpha]_D = -37{,}9°$ in W. bei c = 5. — *i-β-Malaminsäuremethylester*. F. 113! — *i-Äpfelsäurediamid*. F. 163—164°. In den β-Malaminsäureestern sitzt die Amidogruppe bedeutend fester, als in der freien S.; verd. Alkalien entwickeln selbst beim Kochen nur schwierig NH_3.

Über die α-Malaminsäuren. Die leichtere Angreifbarkeit der dem asymm. C-Atom näheren Ester- oder Amidogruppe beim Verseifen läfst erwarten, dafs aus Äpfelsäure und trockenem NH_3 der β-Malaminsäure strukturisomere Derivate entstehen, dafs also der Malaminsäureäthylester von PASTEUR (Ann. Chim. Phys. **38**. [3] 457) ein α-Ester ist. Das ist in der That für die auf diesem Wege dargestellten Verbb. der Fall. *l-α-Malaminsäuremethylester*, $H_2NOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$. Unl. in Ä. F. 66—67°. $[\alpha]_D = -48{,}48°$ in CH_3OH bei c = 5. — *l-α-Malaminsäureäthylester*, nach PASTEUR (l. c.) dargestellt, hat den F. 102—103°. L. in A., unl. in Ä. $[\alpha]_D = -42{,}0°$ in CH_3OH bei c = 5; $-43{,}8°$ bei c = 2,5. Die α-Malaminsäureester liefern beim Amidieren Äpfelsäurediamid.

Um zu beweisen, dafs dem Malaminsäureester aus Äpfelsäureester und NH_3 ein Formelbild zugesprochen wurde, welches seinem Verhalten am besten entspricht, waren folgende 2 Gesichtspunkte mafsgebend. Der Malaminsäureester aus β-Malaminsäure und derjenige aus Äpfelsäuredialkylester und NH_3 geben, amidiert, dasselbe Diamid. Läfst man auf α-Malaminsäureester Benzylamin einwirken, so erhält man ein Diamid, $H_2NOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3 \longrightarrow H_2NOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, welches identisch mit der aus β-Benzylmalaminsäureester (aus dem Ag-Salz und Alkyljodid) u. alkoh. NH_3 hergestellten Verb., $H_3CO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow H_2NOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ist, strukturisomer dagegen mit dem gemischten Amid, welches aus β-Malaminsäure über das Ag-Salz und den Methylester mit Benzylamin gewonnen wird: $H_3CO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. — *d-β-Benzylmalaminsäuremethylester* entsteht aus dem Ag-Salz der S. und CH_3J in äther. Lsg. Ll. in h. A., unl. in Ä. F. 105°. $[\alpha]_D = +12{,}8°$ in CH_3OH bei c = 2,5.

Über gemischte Diamide der Äpfelsäuren. Gemischte Diamide sind, soweit Vf. bekannt, nur bei der Oxalsäure bisher dargestellt worden. *d-β-Benzylmalaminsäureamid*, $H_2NOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2C_6H_5$, aus dem entsprechenden Ester und alkoh. NH_3 ist ll. in CH_3OH u. A., l. in h. W., swl. in k. W., unl. in Ä. F. 131°. $[\alpha]_D = +42{,}40°$ in CH_3OH bei c = 2,5; $+42{,}48°$ bei c = 1,25. — *l-α-Malaminsäurebenzylamid (l-β-Benzylmalaminsäureamid)* wurde aus l-α-Malaminsäureester u. Benzylamin in alkoh. Lsg. dargestellt. F. 131—132°. $[\alpha]_D = -42{,}62°$ in CH_3OH bei c = 2,5; $-42{,}40°$ bei c = 1,25. — *d-β-Malaminsäurebenzylamid*, $HO \cdot \overline{CH \cdot CONH \cdot CH_2C_6H_5}\ \overline{H_2C \cdot CONH_2}$, aus d-β-Malaminsäuremethylester und Benzylamin in methylalkoh. Lsg., hat den F. 125—126°. $[\alpha]_D = +44{,}56°$ in CH_3OH bei c = 2,5; $+46{,}40°$ bei c = 1,25. — *d-β-Benzylmalaminsäureallylamid*, $HO \cdot \overline{CH \cdot CONH \cdot C_3H_5}\ \overline{H_2C \cdot CONH \cdot C_3H_5}$, bildet sich aus d-β-Benzylmalaminsäuremethylester und Allylamin. Nadeln vom F. 107—108°. Ll. in CH_3OH und A. $[\alpha]_D = +41{,}04°$ in CH_3OH bei c = 2,5. — *d-β-Malaminsäureallylamid*, C_6H_{12}·

Digitized by Google

$HNOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, aus d-$\beta$-Malaminsäuremethylester u. Allylamin, zeigt den F. 124—125°. $[\alpha]_D = +49{,}68°$ in CH_3OH bei c = 2,5. — *l-α-Malaminsäureallylamid*, $H_2NOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot C_3H_5$, aus l-α-Malaminsäuremethylester u. Allylamin in alkoh. Lsg. hat F. 134—135°. $[\alpha]_D = -52{,}25°$ in CH_3OH bei c = 1,901. — *d-β-Benzylmalaminsäuremethylamid*, $CH_3 \cdot HNOC \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, entsteht aus d-β-Benzylmalaminsäureester u. alkoh. Methylamin. F. 128°. $[\alpha]_D = +49{,}64°$ in CH_3OH bei c = 2,5.

Das optische Drehungsvermögen hängt auch bei den beschriebenen Äpfelsäurederivaten weniger von der Größe der eingeführten Gruppen, als von deren Natur u. Stellung in dem Molekül ab. (cf. WALDEN, Z. physik. Ch. **15**. 638; **17**. 245. 705; **20**. 377. 569. — GUYE, C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 714; **111**. 745; **114**. 743; **116**. 1379. 1451.) (Dissertation. Rostock 1899. 68 S. — Riga. Polytechn.) DAUGE.

K. Busz, *Krystallform des δ-Amidovaleriansäuregoldchlorids.* (*Homopiperidinsäuregoldchlorid*), $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 \cdot H_2O$ (SALKOWSKY Darsteller). Monoklin, 1,1756 : 1 : 1,0043, ac = 131° 36′. {100}, {001}, {40$\bar{3}$}, {130}, {110}, {11$\bar{1}$}. Dicke Tafeln nach (100) oder Prismen nach c. Negative Doppelbrechung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 778; Z. Krystall. **33**. 100. Ref. GROTH.) HAZARD.

Paul Goldberger, *Über die Anwendung der reduzierenden Wirkung hydroschwefliger Säure.* Mit Hilfe nascierender, hydroschwefliger S., d. h. Eintragen von Zn-Staub in den zu reduzierenden Körper enthaltende Disulfitlsg., lassen sich Nitrokörper, welche noch saure oder basische Gruppen enthalten, in besonders glatter Weise reduzieren. Bei neutralen Nitrokörpern, z. B. Nitrobenzol oder Dinitrobenzol versagt die Rk. — 5 g p-Nitrophenol in wenig A. gelöst, mit 48 u. 40%ig. Disulfitlsg., dann mit Zn-Staub versetzt, mit Soda übersättigt, filtriert, eingedampft, mit Essigsäure neutralisiert, ergab 2,8 g = 80% der Theorie p-Amidophenol. Entsprechend erhielt Vf. aus p-Nitranilin 77% der Theorie an p-Phenylendiamin, aus o-Nitrobenzoësäure 90% der Theorie an Anthranilsäure. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 470. Oktober. Wien.) MUHLERT.

F. J. Pond und **Arthur S. Shoffstall**, *Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anisylidenacetophenondibromid.* Im weiteren Verfolg ihrer früheren Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 955; C. **99**. II. 1117) beschäftigen sich Vff. mit der Einwirkung von Natriumalkoholat auf *Anisylidenacetophenondibromid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr—CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, u. legen der dabei stattfindenden B. von *α-Oxyanisylidenacetophenon*, $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)=CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Vff. bezeichneten diese Verb. früher als *Anisoylbenzoylmethan*) folgende Gleichungen zu Grunde, die sie in ihren Zwischenprodd. festzuhalten vermochten:

$$1.\ OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5 + NaOCH_3 = OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr=CH—CO \cdot C_6H_5 + NaBr + CH_3OH,$$

$$2.\ OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr=CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + OCH_3 = OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)=CH—CO \cdot C_6H_5 + NaBr,$$

$$3.\ OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)=CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O = OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)=CH—CO \cdot C_6H_5 + CH_3OH.$$

Experimentelles. *Anisylidenacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2$. Die früher angegebene Darst. wird ein wenig modifiziert. — *Anisylidenacetophenondibromid*, $C_{16}H_{14}O_2Br_2$, F. 139—140°, kann aus A. nicht unverändert umkrystallisiert werden; ll. in Essigäther, wl. in Ä. Geht beim Kochen mit A. unter Abspaltung von HBr über in ein *Äthylalkoholadditionsprodukt des α-Monobromanisylidenacetophenons*, $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr—CH(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Lange, weiße Nadeln, F. 74—75°, aus A. Addiert kein Brom mehr und geht beim Erhitzen auf 175° unter Abspaltung von Methylalkohol über in α-Bromanisylidenacetophenon (F. 94,5°, s. unten). — *Methylalkohol-*

Digitized by Google

additionsprodukt des α-Monobromanisylidenacetophenons, $C_{17}H_{17}O_3Br$. Nadeln, F. 102°, wl. in Methylalkohol, ll. in Essigäther. Wird beim Erhitzen der vorigen Verb. analog zersetzt.

Ein Molekül Natriummethylat, mit Anisylidenacetophenondibromid in Rk. gebracht, giebt *α-Monobromanisylidenacetophenon*, $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr{=}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 95,5°. Breite Platten, aus Essigäther, l. in A.; daneben entsteht eine zweite, in Methylalkohol leichter l. Verb., F. 100—102,5°, $C_{17}H_{17}O_3Br$, die mit obigem Methylalkoholadditionsprod. identisch ist. — Zwei Moleküle Natriummethylat reagieren mit Anisylidenacetophenondibromid unter B. von *α-Oxyanisylidenacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_3$ (s. oben), Krystalle, F. 130—131°, wl. in A.; giebt mit Ferrichlorid eine tief rotviolette Lsg. Löst in NaOH- und KOH-Lsg. leicht. Die Verb. wurde nach dem Vorgang von WISLICENUS am α-Oxybenzylidenacetophenon mit alkoh. Kupferacetatlsg. behandelt und lieferte ein Cu-Salz: $\left[OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(O){=}CH \cdot CO \cdot C_6H_5\right]_2 Cu$. Grüner Nd. oder hellgrüne Nadeln, unl. in W., A. und Ä., wl. in Chlf. und Bzl.; F. 247—249° unter Zers. Wird durch verd. HCl leicht wieder in die Komponenten gespalten und liefert dabei reines α-Oxyanisylidenacetophenon zurück.

Neben letztgenannter Verb. entsteht aus 2 Mol. Natriummethylat u. Anisylidenacetophenondibromid in kleiner Ausbeute eine weitere *Verbindung* $C_{16}H_{16}O_4$, welche Vff. als *Ketoglykol*, $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5$, ansprechen. Nadeln, F. 90°, ll. in A. — Als Zwischenprod. bei der B. des α-Oxyanisylidenacetophenons ist der *Äthylester* desselben, $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OC_2H_5){=}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, anzusehen, der aber nur als Öl zu fassen war u. durch verd. SS. sofort unter Abspaltung von A. in α-Oxyanisylidenacetophenon verwandelt wird. — α-Monobromanisylidenacetophenon, sowie dessen A.-Additionsprodd. reagieren mit Natriummethylat unter B. desselben Reaktionsprod. wie das Dibromid.

Hydroxylaminchlorhydrat u. α-Oxyanisylidenacetophenon reagieren beim Kochen in alkoholischer Lösung unter Bildung von *α-γ-Methoxyphenylphenylisoxaxol*, $OCH_3 \cdot C_6H_4 - C{=}CH - C \cdot C_6H_5$ (O———N), farblose Blättchen, F. 119—120°; unl. in W., Alkalien und verd. SS., wl. in k. A., ll. in Chlf., Ä., Bzl. Kochendes Alkali und starke HCl verändern es kaum. — Ein *isomeres Methoxyphenylphenylisoxaxol*, $C_{16}H_{13}O_2N$, entsteht beim Behandeln von Anisylidenacetophenondibromid mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumhydroxyd. Zarte Nadeln, F. 127—128°, l. in A., Ä., ll. in Chlf., Bzl. Löst sich ziemlich in konz. HCl. Kochendes KOH und kalte konz. H_2SO_4 verändern es kaum.

Anisoylbenzoylmonobrommethan, $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBrCO \cdot C_6H_5$, entsteht aus α-Oxyanisylidenacetophenon u 1. Mol. Brom in Ä. Weiße Krystalle aus A., F. 128°; l. in A. und Ä., ll. in Chlf., Bzl. Seine alkoh. Lsg. giebt mit Ferrichlorid keine Färbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 658—85. Oktober. [1/8.] Pennsylvania State College.) RUFF.

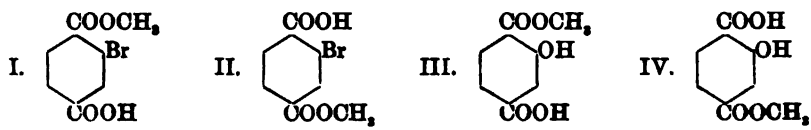
G. Cramer, *Krystallform des Phenyl-p-kresylbromessigsäurelaktons*, $C_{15}H_{11}O_2Br$. Monoklin, 1,8482 : 1 : 2,1060, ac = 94° 47′. {100} vorherrschend, {110}, {111}, {011}, {10$\bar{2}$}. Häufig Zwillinge nach {100}. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2818; C. **99**. I. 39; Z. Krystall. **33**. 100. Ref. GROTH.) HAZARD.

Rud. Wegscheider, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* (I. Abhandlung.) *Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure.* Bei den Verss. Estersäuren zu erhalten, wurden zunächst nur Neutralester erhalten, bis sich fand, daſs die Estersäuren außerordentlich leicht verseifbar sind und schon beim Waschen mit sehr verd. KOH zerfallen. *Nitroterephtalsäure*,

Digitized by Google

F. 262—263°, aus W., wurde beim Arbeiten nach der Vorschrift von BURKHARDT auch bei Verwendung von 20 g Terephtalsäure in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten. Salze: $C_8H_4O_6NK + H_2O$, verliert das W. bei 136—137°; $C_8H_3O_6NAg_2$, wl. in W., $C_8H_3O_6NPb + 3H_2O$, verliert $2^1/_2H_2O$ bei 100°, den Rest bei 138°. Der *Nitroterephtalsäuredimethylester*, trikline (HLAWATSCH) Säulen oder Platten aus Ä., F. 74—75°, ll. in Bzl., l. in PAe., bildet sich aus der S. und Methylalkohol allein oder in Ggw. von HCl oder H_2SO_4, bildet sich merkwürdiger Weise auch durch Einw. von Jodmethyl auf das saure Kalisalz. Durch Einw. von HCl auf die S. u. n-Propylalkohol entsteht der *Nitroterephtalsäuredi-n-propylester*, Kp_{12}. 222—224° (228—230° korr.). Benzylalkohol und Nitroterephtalsäure wirken aufeinander, indem der Benzylalkohol zu *Benzaldehyd* oxydiert und dabei die Nitrosäure reduziert wird. Vf. isoliert hierbei den *Amidoterephtalsäuredibenzylester*, $C_{22}H_{18}O_4N$, Nadelbüschel aus Ä. durch PAe., F. 99—101°, ll. in Bzl. Wird bei dieser Veresterung H_2SO_4 zugesetzt, so entsteht neben den anderen Prodd. und neben einem Harz *Benzyläther*, $Kp_{18,5}$. 158—163°. Auch Menthol wirkt auf Nitroterephtalsäure ähnlich wie Benzylalkohol, indem die Nitrosäure reduziert wird. (Monatshefte f. Chemie **21**. 621—37. 29/9. [15/6.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Rud. Wegscheider und **Karl Bittner**, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* (II. Abhandlung.) *Über die Veresterung der Brom- und Oxyterephtalsäure. Bromterephtalsäure*, $C_8H_5O_4Br$, F. 301 bis 303°, aus verd. Methylalkohol, wird am besten erhalten, indem man Amidoterephtalsäure in HBr-Lsg. diazotiert und mit Kupferbromür behandelt. Vff. verestern diese S. mit Methylalkohol nach den verschiedenen bekannten Methoden u. erhalten bei allen Methoden *Bromterephtalsäuredimethylester*, F. 54°, bei manchen Methoden, am besten aber bei der Halbverseifung des Neutralesters *α-Bromterephtalmethylestersäure*, weifs, F. 145°, schwerer l. in k. W. als die *β*-Säure *K.* = 0,037, Silbersalz: $C_9H_6O_4BrAg$, bei manchen Methoden, am besten aus S. und Methylalkohol bei 150° im Rohre, die *β-Bromterephtalmethylestersäure*, hellgelb, F. 164°, *K.* = 0,5, Silbersalz: $C_9H_6O_4BrAg$. Die isomeren Estersäuren sind beide ll. in A., Ä., oder W., Bzl., unl. Lg. Aus ihren *KK.* schliefsen Vf., dafs der *α*-Säure Formel I., der *β*-Säure Formel



II. zukomme. Die *Oxyterephtalsäure*, nach BURKHARDT dargestellt, bildet ein saures K-Salz, $C_8H_5O_5K + H_2O$. Wird dieses Salz mit Jodmethyl behandelt, so entsteht *α-Oxyterephtalmethylestersäure*, F. 206—208°, schwerer l. in Chlf. als die *β*-Säure, gelbrote Eisenrk., bei allen anderen Esterifizierungsmethoden entsteht *β-Oxyterephtalmethylestersäure*, F. 177°, aus verd. Methylalkohol, purpurviolette Eisenrk., Silbersalz: $C_9H_7O_5Ag$. Die letztgenannte S. entsteht auch bei der Halbverseifung des Neutralesters. Aus der Farbe der Eisenrk. und aus der verschiedenen Löslichkeit in Chlf. schliefsen Vff., dafs der *α*-Säure die Formel III., der *β*-Säure die Formel IV. zukomme. — Durch Esterifikation mittels H_2SO_4 wurde *m-Oxybenzoësäuremethylester*, aus Bzl. durch Lg., F. 69°, gewonnen. Die Einführung eines Carboxyls in diese Verb. mifslang. — In einem theoretischen Teil zeigt nun R. WEGSCHEIDER, dafs die beobachteten Thatsachen mit dem von ihm aufgestellten Esterregeln im Einklang stehen. Die Oxyterephtalsäure ist aber die erste unsymmetrische Dicarbonsäure, die bei der Veresterung mit H_2SO_4 u. bei der Halbverseifung des Neutralesters dieselbe Estersäure liefert. (Monatshefte f. Chemie **21**. 638—54. 29/9. [15/6.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Digitized by Google

H. Simonis, *Krystallformen von Kondensationsprodukten der Mandelsäure mit Naphtol u. Resorcin. Phenyl-β-oxynaphtylbromessigsäurelakton*, $C_{18}H_{11}O_2Br$, F. 121°. Aus Ä. Monoklin, 1,2894 : 1 : 0,4800, ac = 91° 30′. {111}, {11$\bar{1}$}, {110}, häufig mit {010}. — *Phenylresorcylessigsäurelakton*, $C_{14}H_{10}O_3$, F. 183°. Triklin, 0,6007 : 1 : 0,7010. bc = 75° 42′, ac = 116° 19′, ab = 108° 16′. {010}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {1$\bar{1}\bar{1}$}, {001}, {okl}. — *Isophenylresorcylessigsäurelakton*, $C_{14}H_{10}O_3$, F. 125°. Rhombisch, 0,895 : 1 : 0,784. {100}, {101}, {010}, {011}. Spaltbarkeit (100). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2823; C. **99**. I. 39; Z. Krystall. **33**. 101. Ref. GROTH.) HAZARD.

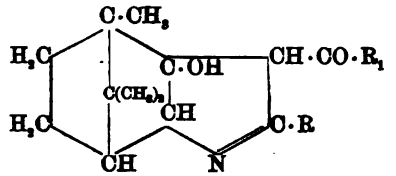
J. Bougault, *Oxydation des Anethols und der analogen Körper (Isosafrol, Isoapiol, Isomethyleugenol), welche ebenfalls eine Propenylseitenkette enthalten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 760—62. 5/10. — C. **1900**. II. 260.) HESSE.

J. Bougault, *Über die bei der Oxydation des Anethols erhaltene Methoxyhydratropasäure. Identität der Phloretinsäure und p-Hydrocumarsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 762—66. 5/10. — C. **1900**. II. 328.) HESSE.

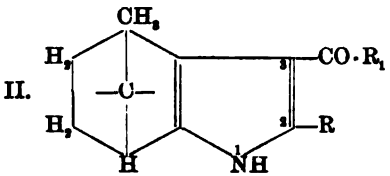
J. Bougault, *Synthese der p-Methoxyhydratropasäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 766—68. 5/10. — C. **1900**. II. 476.) HESSE.

Paul Duden, *Über synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe.* (II. Abhandlung, vgl. LIEBIG's Ann. **307**. 187. 207; C. **99**. II. 117. 313). **P. Duden** und **W. Treff**, *Über Pyrrolverbindungen der Camphergruppe.* Aus *Amidocampher* lassen sich *Pyrrolderivate* herstellen, die im Gegensatz zum Pyrrol und seinen einfachen Derivaten leicht reduzierbar sind. Amidocampher vereinigt sich mit Aldehyden zu Verbb. $C_{10}H_{15}ON : CHR$ u. mit β-Ketonverbb. zu Verbb. $C_{10}H_{15}ON : CR \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R_1$, die letzteren gehen durch Natriumäthylat in *bicyklische aldolartige Verbindungen* (I.) über, die leicht W. abspalten und echte *Pyrrolderivate* (II.) liefern (z. B. durch Acet-

I.

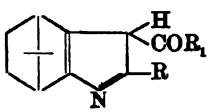


II.

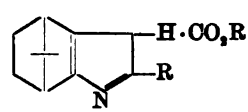


essigester: 2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureester). Die *Camphenpyrrole* sind krystallinisch, hochschmelzend, aber die Pyrroleigenschaften (Luft- u. Säureempfindlichkeit, saure Natur der Imidgruppe) sind schwach ausgebildet. Durch Mineralsäuren werden sie mit roter Farbe gelöst und in *β-Verbindungen* (III.) umgelagert, welche durch Mineralsäuren keine roten Lagg. geben, von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen werden, auch nicht von Reduktionsmitteln; sie enthalten wahrscheinlich ein tertiäres Stickstoffatom. β-Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester (IV.) giebt bei der Reduktion eine von der α-S. verschiedene β-S. (V.); letztere geht aber durch Dest. ihres Alkalisalzes unter CO_2-Verlust wieder in ein echtes Pyrrolderivat, Methylcamphenpyrrol (VI.) über.

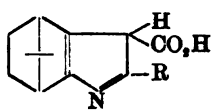
III.



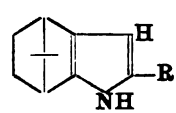
IV.



V.

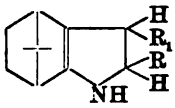


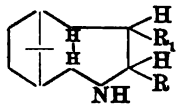
VI.

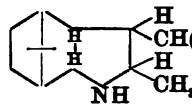


Digitized by Google

Zinkstaub und Eg. reduziert die Camphenpyrrolverbb. zu Dihydroverbb., wahrscheinlich der Formel VII.; Derivate des *Camphenpyrrolins*; dicke, basische Öle, unter Minderdruck unzers. destillierbar. Durch Natriumamalgam in schwach saurer Lsg. werden sie, wenn auch schwierig, zu *Camphenpyrrolidinderivaten* (VIII.) hydriert. Dabei wird bei dem 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolin auch die Carbonylgruppe reduziert, und die gebildete Alkoholbase (IX.) tritt wegen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in zwei stereoisomeren Formen auf.

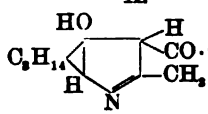
VII. 

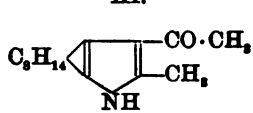
VIII. 

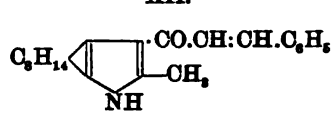
IX. 

Experimentelles (zum Teil mitbearbeitet von **D. Heynsius**).

I. Kondensation von Amidocampher mit Acetylaceton. *Anhydroacetylacetonamidocampher*, $C_{15}H_{23}O_2N$ = $CH_3 \cdot C(NC_{10}H_{15}O)CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Amidocampher und Acetylaceton in Ggw. von etwas Ä. unter starker Wärmeentw. Lange, farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Ä.-Lg. F. 88°. In W. unl., in organischen Mitteln ll. — *Aldolartige Verbindung*, $C_{15}H_{23}O_2N$ = X. B. Aus Anhydroacetylacetonamidocampher durch 1 Atom Na in absol. A. beim Stehen, unter Dunkelfärbung der Lsg. als Krystallabscheidung. Hexagonale Blättchen aus Aceton, Bzl. oder A. In den meisten Mitteln ll., in Ä. und Lg. wl., in W. unl. Verliert beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit A. oder Eg. 1 Mol. W. u. geht über in *α-2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrol*, $C_{15}H_{21}NO$ = XI. Prismen aus Eg. F. 231°. Kp. ca. 325°. In 14 Tln. A. l.; in Methylalkohol zwl., in Ä. und Lg. wl., in W. unl. Sublimierbar. Liefert mit k. konz. Salzsäure ein schon beim Liegen an der Luft dissociierendes Chlorhydrat. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Zers.; h. konz. Mineralsäuren färben erst braungelb u. liefern dann die *β*-Verb. Siedende Natronlauge ist ohne Einw. — *n-Acetyl-2-methyl-3-acetylcamphenpyrrol*, $C_{17}H_{25}O_2N$ = $(C_{15}H_{20}O)N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat als erstarrendes Öl. Lange, verfilzte Nadeln aus Methylalkohol. F. 88°. Wird durch h. Natronlauge rückwärts gespalten. — *n-Nitrosomethylacetylcamphenpyrrol*, $C_{15}H_{20}N_2O_2$ = $(C_{15}H_{20}O)N \cdot NO$. B. Durch salpetrige S. in A. Gelblich gefärbte Prismen aus Lg. F. 119°. Zeigt die LIEBERMANN'sche Rk. — *2-Methyl-3-cinnamylcamphenpyrrol*, $C_{22}H_{25}ON$ = XII. B. Aus Methylacetylcamphenpyrrol und Benz-

X. 

XI. 

XII. 

aldehyd in verdünnter alkoh. Lsg. durch Natronlauge. Orangegelbe Blättchen aus Ä.-Lg. F. 180°.

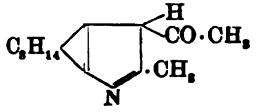
β-2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrol, $C_{15}H_{21}NO$ = XIII. B. Aus der *α*-Verb. durch Erhitzen mit 4—5 Tln. Schwefelsäure von 50%. Ausbeute 50—60%. Feine Nädelchen aus Ä.-Lg. F. 134—135°. In den meisten Lösungsmitteln ll. Wird beim Kochen mit verd. SS., Natronlauge, Zinkstaub und Eg., Acetylchlorid nicht verändert; konz. Salzsäure liefert ein hellgelbes Harz. Alkoh. Silbernitratlsg. wird beim Erwärmen reduziert.

α-2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolin, $C_{15}H_{23}ON$ = XIV. B. Aus *α*-2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrol durch Zinkstaub in sd. Eg. Wird durch Dest. unter vermindertem Druck getrennt von in geringerer Menge auftretendem *Methylcamphenpyrrolin* = XV. (B. unter Abspaltung von Acetyl; Kp_{120}. 210—212°; F. des Pikrats 213°.)

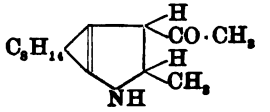
Digitized by Google

Dickliches, stark alkal., fast farbloses, campherähnlich riechendes Öl. D^{0}_{4}. 1,0164. Kp_{100}. 226—228°. In W. wl. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Verändert FEHLING'sche Lsg. auch beim Erwärmen nicht; $KMnO_4$ wirkt sofort oxydierend. Läßt sich mit Mineralsäuren titrieren. Giebt mit $HgCl_2$ einen harzigen, mit $CuSO_4$ einen

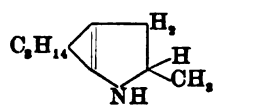
XIII.



XIV.



XV.



pulverigen, hellgrünen, mit $AgNO_3$ einen harzigen, farblosen, beim Kochen sich schwärzenden Nd.; Barium- und Magnesiumsalze werden nicht gefällt. Bromwasser erzeugt einen rotgelben Nd. Die meisten Salze und andere Derivate krystallisieren nicht. Pikrat, $C_{15}H_{23}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. in konz. alkoh. Lsg. als erstarrendes Öl. Kleine, zu Haufen gruppierte Nädelchen aus A. F. 133—134°. In A. ll., in W. wl. Die Pyrrolinbase wird beim Erhitzen mit Ag_2SO_4 wieder zur Pyrrolbase oxydiert.

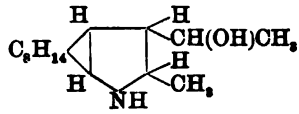
2-Methyl-3-oxäthylcamphanpyrrolidin, $C_{15}H_{27}ON$ = XVI. B. Aus Methylacetylcamphenpyrrolin in schwach salzsaurer Lsg. durch Natriumamalgam bei 0° entstehen zwei krystallinische, durch Ä. trennbare Basen. *Base A.* Dünne, stark lichtbrechende Säulen aus Ligroin. F. 130—131°. In Ä. und den meisten organischen Mitteln ll., in h. W. wl. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Wird aus der stark alkal. reagierenden wss. Lsg. durch festes Kali abgeschieden. Wird von FEHLING'scher und ammoniakalischer Silberlsg. nicht, von Permanganat langsam, von heißer Chromsäuremischung schnell oxydiert. Platinat; dünne, sechsseitige Tafeln aus verd. Salzsäure; Zers. bei 183—185°. Pikrat; büschelförmig vereinigte Stäbchen aus W.; in A. ll. Zers. bei 220—221°. — *Base B.* Entsteht bei der Reduktion des Pyrrolins mit Natrium und sd. A. als Hauptprod., läßt sich aber nicht durch Natriumäthylat aus Base A. gewinnen. Nadeln oder Säulen aus A. F. 222°. Ist in Ä., Lg., A. wl., in W. swl. Verhält sich chemisch wie die Base A. Platinat; körnige Krystallaggregate aus Salzsäure; Zers. bei 129—130°; in W. zl. Pikrat; gelbe Nadeln aus verd. A.; Zers. bei 187°.

II. Kondensation von Amidocampher mit Acetessigester. *Anhydroacetessigesteramidocampher*, $C_{16}H_{25}O_3N = CH_2 \cdot C(NC_{10}H_{15}O)CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus frischem Amidocampher und Acetessigester in Ggw. von Ä. unter starker Wärmeentw. Lange, farblose Nadeln aus Lg. F. 58°. In organischen Mitteln sll. Wird von Mineralsäuren rückwärts gespalten. — *α-2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{23}O_2N$ = XVII. B. Aus der Anhydroverb. durch 1 Mol. Natriumäthylat in A. beim Stehen in der Kälte und Kochen des zuerst ausfallenden aldolartigen Prod. mit A. oder Eg. Rechteckige, farblose Blättchen aus Eg. F. 198°. Kp. 330° unter geringer Zers. In A., Eg., Chlf., Bzl. mäßig l., in Ä. und Lg. wl. Hat sehr schwach basische Eigenschaften; verbindet sich nicht mit Methyljodid. Verd. SS. wirken auch beim Kochen nicht ein; konz. SS. lösen mit gelbroter Farbe und geben beim Erwärmen die β-Verb. — *n-Acetyl-2-methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureester*, $C_{18}H_{25}O_3N = (C_{16}H_{22}O_2)N \cdot COCH_3$. B. Durch sd. Essigsäureanhydrid. Farblose, rechteckige Blättchen aus Lg. F. 63—64°. Wird durch sd. Natronlauge unter Rückbildung des Esters gespalten. — *n-Nitroso-2-methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureester*, $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_{16}H_{22}O_2)N \cdot NO$. B. Durch salpetrige S. in alkoh. Lsg. bei 0°. Farblose Nädelchen aus Lg. F. 126—127°. Zeigt die LIEBERMANN'sche Rk. — Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester ist gegen Verseifung sehr beständig; durch sd. alkoh. Kali entsteht eine S., die sich rasch in eine rote, amorphe M. verwandelt; bei 125° im Rohr erhält man eine krystallinische *Base* $C_{13}H_{21}ON$, F. 136°, in geringer Menge; ihr Pikrat zeigt F. 141—142°.

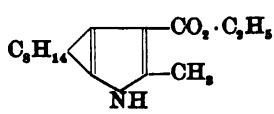
Digitized by Google

β-2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureäthylester, $C_{16}H_{23}O_2N$ = XVIII. B. Aus dem *α*-Ester durch kurzes Kochen mit Schwefelsäure von 40%; Trennung von *α*-Ester durch A. Charakteristische, linsenförmige Krystallaggregate aus verd. A. F. 124—125°. Ist in organischen Mitteln ll. Zeigt keinen Pyrrolcharakter mehr.

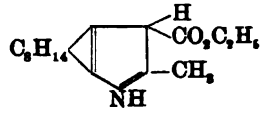
XVI.



XVII.

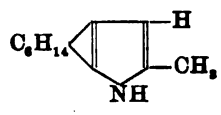


XVIII.

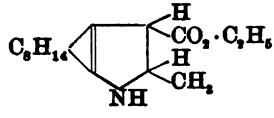


Brom in CS_2 liefert ein harziges Produkt. — *β-Methylcamphenpyrrolcarbonsäure*, $C_{14}H_{19}O_2N$. B. Durch längeres Kochen des Esters mit alkoh. Kali. Undeutliche Nädelchen aus A. Bräunt sich bei 195°; Zers. bei 210°. In Ä. und A. ll.; in W. fast unl. Verd. h. Mineralsäuren reagieren nicht. Natriumsalz, gallertartige M. — Calciumsalz, Täfelchen aus W. — Blei-, Kupfer-, Silbersalz, schmutzige Ndd. — *2-Methylcamphenpyrrol*, $C_{13}H_{19}N$ = XIX. B. Bei der Dest. des trockenen Natriumsalzes der *β*-Methylcamphenpyrrolcarbonsäure mit Kalk. Schwach gelbliches, dickes, eigentümlich riechendes Öl, das in Eis erstarrt. Kp. 260°; Kp_{210}. 220—224°. Wird von Licht und Mineralsäuren leicht gerötet. Zeigt die Pyrrolreaktion. Liefert mit Zinkstaub und Eg. eine säurebeständige Pyrrolinbase von Pfefferminzgeruch. — *2-Methylcamphenpyrrolin-3-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{25}NO_2$ = XX. B. Aus dem Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester durch Zinkstaub und sd. Eg. Wasserklares, dickflüssiges Öl. Kp. 293—295°; Kp_{207}. 245—246°. Riecht angenehm pfefferminzartig; ist mit Wasserdämpfen mäßig flüchtig. Ist stark alkal. und mit Mineralsäuren titrierbar. Die Lagg. in SS. färben sich beim Kochen rötlich. Geht durch Dest. mit Ag_2SO_4 wieder in den Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester über. Die Salze sind meist ölig. Die Verseifung mit alkoh. Kali bei 120° liefert eine *Säure*, deren Kupfersalz, $(C_{14}H_{20}O_2N)_2Cu$, aus Bzl. als mikrokrystallinischer, hellgrüner Nd. fällt. Die Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lag. führte zu einem Basengemisch, aus dem durch Lg. farblose, lange Nadeln vom F. 121° isoliert wurden.

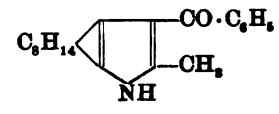
XIX.



XX.



XXI.

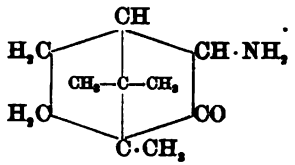


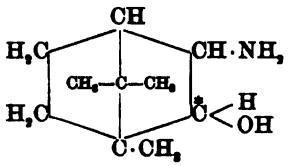
III. Kondensation von Amidocampher mit Benzoylaceton. *Anhydrobenzoylacetonamidocampher*, $C_{20}H_{25}O_2N = CH_2 \cdot C(NC_{10}H_{15}O)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Amidocampher und Benzoylaceton auf dem Wasserbad. Farblose, lange Prismen aus A. F. 111°. In allen organischen Mitteln außer Lg. ll. Gegen Alkalien beständig; wird durch SS. gespalten. — *2-Methyl-3-benzoylcamphenpyrrol*, $C_{20}H_{23}ON$ = XXI. B. Aus der Anhydroverb. durch 1 Mol. Natriumäthylat in k. A. und Erhitzen des so gebildeten *Zwischenproduktes*, $C_{20}H_{25}O_2N$, auf 100°. Hellgelbe, dicke Prismen aus Bzl. F. 256°. In den meisten Mitteln wl. Zeigt keine Pyrrolrk. — *Acetyl-2-methyl-3-benzoylcamphenpyrrol*, $C_{22}H_{25}O_2N$ = $(C_{20}H_{22}O)N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid. Kurze, farblose Prismen aus Methylalkohol. F. 104—105°. Wird durch sd. Alkalien verseift. — *Phenylhydrazon des 2-Methyl-3-benzoylcamphenpyrrols*, $C_{26}H_{29}N_3$ = $(C_{13}H_{18}N) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)C_6H_5$. B. Aus dem Pyrrol durch Phenylhydrazin in sd. Eg. Blättchen aus Bzl. F. 132°. (Liebig's Ann. **313**. 25—58. 20/9.) Rassow.

P. Duden u. **A. C. Macintyre**, *Über das Camphenamin und den β-Isocampher. Amidocampher* (I.) läßt sich reduzieren zur Alkoholbase, *Amidoborneol* (II.); dies

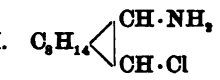
Digitized by Google

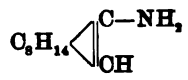
existiert wegen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in zwei isomeren Modifikationen (α- und β-Verb.). Amidoborneol spaltet direkt nur schwierig Wasser ab, liefert aber

I. 

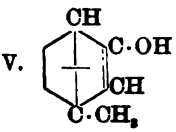
II. 

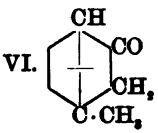
mit PCl_5 ein Chlorcamphanamin, das sehr leicht Salzsäure verliert unter B. des *Camphenamins* (IV.). Dieses enthält noch das Skelett des Camphers; es hat eine

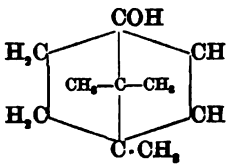
III. 

IV. 

Äthylenbindung; sein Chlorhydrat spaltet beim Erwärmen nicht Chlorammonium ab unter B. eines KW-stoffes, wie das bei den Terpenbasen mit leicht sprengbarer Ringbindung geschieht. Durch salpetrige Säure liefert es nicht den entsprechenden Alkohol (V.), der dann spontan in den iso-Campher (VI.) übergehen müßte, sondern die Hydroxylgruppe wandert an das benachbarte Kohlenstoffatom unter B. eines tertiären Alkohols (VII.). (Ähnliches ist bei aliphatischen Aminen schon beobachtet

V. 

VI. 

VII. 

worden.) β-Isocampher hat physikalisch große Ähnlichkeit mit gewöhnlichem Campher, aber keine Ketoneigenschaften.

Experimentelles (zum Teil mitbearbeitet von **J. Robertson**). *β-Amidoborneol*, $C_{10}H_{19}NO$ = II. Aus frischem Amidocampher durch Natrium u. feuchten Ä.; Ausbeute 80%. Krystalle von charakteristischem Geruch aus Ä.-Lg. F. 166°. Kp_{751}. 262°. $[\alpha]_D^{18}$. = —62° 28′ (5,0095 g in 19,1910 g Methylalkohol). [*α-Amidoborneol* zeigte $[\alpha]_D^{18}$. = —8° 44′ (2,4706 g in 15,0937 g Methylalkohol).] Wird auch durch längeres Kochen mit Natriumalkoholaten nicht verändert. Verhält sich chemisch wie die α-Verb. — Aurat; feine Nadeln aus Chlf. F. 227°. — Platinat; unregelmäßig ausgebildete Blättchen; Zers. bei 293°. — *Harnstoff*; dünne Blättchen aus Wasser. F. 211°. — *Monoacetyl-β-amidoborneol*; Nadeln aus A.; F. 130°. Die Wasserabspaltung aus Amidoborneol durch H_2SO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$ etc. liefert kein Camphenamin.

Monochlorcamphenamin, $C_{10}H_{18}NCl$ = III. B. Aus Amidoborneol durch PCl_5 in Ggw. von $POCl_3$ unter lebhafter Rk.; das salzsaure Salz wird gereinigt, durch wenig überschüssige verd. Natronlauge zers. und die Base sofort in Ä. aufgenommen. Bräunliches Öl. Im Exsikkator u. bei 100° haltbar, geht aber beim Kochen in wss. Lsg. oder beim Erhitzen auf höhere Temperatur in das Chlorhydrat des Camphenamins über. Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}NCl \cdot HCl$; dicker Filz von Nadeln aus W., F. 255°; in W. mäßig l., in konz. Salzsäure swl. $(C_{10}H_{18}NCl)_2 \cdot H_2PtCl_6$; dicker, swl. Nd. Zers. über 260°. Pikrat, $C_{10}H_{18}NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$; schwertförmige, spitze Nadeln aus A., F. 190—191°; geht beim Kochen mit W. in das Pikrat des Camphenamins über.

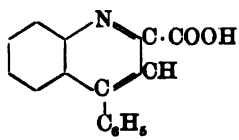
Camphenamin, $C_{10}H_{17}N$ = IV. Darst. Aus dem rohen salzsauren Chlorcamphenamin durch Dest. mit Wasserdämpfen erst in saurer Lsg. zur Beseitigung terpenartiger Verbb., dann in alkal. Lsg. Ausbeute 42% der Theorie. Wasserklares,

Digitized by Google

leicht bewegliches Öl von charakteristischem, süßlichem Geruch. D^{20}. 0,9899, Kp_{746}. 205 bis 207° (unter geringer Ammoniakentw.), Kp_{200}. 160—161°, n_D^{20} = 1,4935. $[\alpha]_D^{18}$ = —4° 9′ (2,3475 g in 14,924 g Methylalkohol). Wirkt physiologisch schwächer, aber ähnlich wie Vinylamin. Ist ungesättigt; addiert 2 At. Bromzu einem öligen Dibromid; entfärbt sodaalkal. Permanganat sofort. Verändert FEHLING'sche Lsg. auch beim Kochen nicht. Geht durch überschüssige starke h. Salzsäure wieder in das Chlorhydrat des Chlorcamphanamins über. Zieht an der Luft CO_2 an unter B. eines in Rhomboedern krystallisierenden Carbonats. Die Salze krystallisieren gut. Chlorhydrat, glänzende Blättchen, F. 250°; in W. ll.; sublimiert unzers. $(C_{10}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$; mkr. hexagonale Tafeln; Zers. bei 267—268°; in W. wl. Chloraurat, büschelförmige Nadeln; Zers. bei 157—158°. Nitrat, glänzende Blättchen aus W.; Zers. bei 198—199°; in W. zwl. Sulfat, atlasglänzende Blättchen aus W.; Zers. bei 272°. Zinksulfatdoppelsalz, $(C_{10}H_{17}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot ZnSO_4 + 6H_2O$; glänzende Blättchen aus W.; Zers. bei 280°; in W. wl. — *Acetylcamphenamid*, $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. durch Essigsäureanhydrid unter Wärmeentw. Kurze Stäbchen aus Ä., F. 100°. — *Camphenylharnstoff*, $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Kaliumisocyanat in W. Lange Prismen aus Methylalkohol, F. 190°.

Camphenamin liefert in saurer Lsg. durch Natriumnitrit das in Nadeln krystallisierende Nitrit; beim Erwärmen bildet sich unter Stickstoffentw. ein Öl, hauptsächlich bestehend aus *β-Isocamphen*, $C_{10}H_{16}O$ = VII. Darst. Aus Camphenaminsulfat in wss. Lsg. beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumnitrit bis zum Aufhören der Krystallabscheidung; aus der Mutterlauge wird unveränderte Base zurückgewonnen. Ausbeute gut. Monokline, augitähnliche Nadeln (sublimiert), F. 102°. $[\alpha]_D^{18}$ = +4° 33′ (2,1265 g in 14,7673 g Methylalkohol). In organischen Mitteln ll., in W. unl. Dem Campher in Aussehen u. Geruch sehr ähnlich, ist aber ein tertiärer ungesättigter A. Addiert Brom u. HBr; wird von Permanganat oxydiert. Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Semicarbazid u. mit Natrium in sd. A.; ist gegen Chromsäure u. Essigsäure ziemlich beständig. — *Phenylcarbaminsäureester des β-Isocamphers*, $C_{17}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch Phenylisocyanat in der Kälte. Lange Nadeln aus Lg. oder verd. Methylalkohol, F. 112°. (LIEBIG's Ann. **313**. 59—79. 20/9. [5/8.].) RASSOW.

Emil Tischler, *Über die Kondensation von o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure.* Aromatische o-Amidoketone kondensieren sich mit Körpern, welche die Gruppe $—CH_2 \cdot CO—$ enthalten unter B. von Chinolinderivaten. Vf. erhielt durch Einw. von o-Amidobenzophenon auf Brenztraubensäure die Phenylchinolincarbonsäure, F. 170,5°, welche von NEF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2428) und von KOENIGS u. JAEGLÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1049; C. **95**. II. 129) bereits auf anderem Wege dargestellt wurde. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 470—71. Oktober. Wien.) MUHLERT.



Ernst Erdmann, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.* Zusammenfassung der Ergebnisse der Auseinandersetzung mit HEINRICH WALBAUM (S. 766) als Schlußwort des Vf.'s. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1057.) ARENDT.

Edward Schunck, *Neue Untersuchungen über Indikan.* HOOGEWERFF u. TER MEULEN haben jüngst ein krystallisiertes Indikan beschrieben u. Vf. eine Probe zum Vergleich mit reinem amorphen Indikan übersendet. Vf. nimmt an, daß zwei verschiedene Verbb. vorliegen, u. nennt die amorphe Substanz *α-Indikan*, die krystallisierte *β-Indikan*. Beide sind l. in A., Ä. und W. Die Lsgg. der α-Verb. werden durch Alkalien gelb gefärbt u. durch Bleiacetat gelb gefällt, die der β-Verb. geben

Digitized by Google

bei gleicher Behandlung weifse Farbe u. weifsen Nd. Bei der Spaltung mit starken SS. in Ggw. eines schwachen Oxydationsmittels liefert die α-Verb. Indigblau, Indigrot und eine Zuckerart, die mit Glucose nicht identisch ist, während die β-Verb in diesem Falle Indigblau und Glucose liefert. Durch kochende Alkalien wird das α-Indikan derart verändert, dafs es bei entsprechender Behandlung kein Indigblau mehr liefert, sondern nur Indigrot, während das β-Indikan nach HOOGEWERFF und TER MEULEN durch Alkalien nicht angegriffen wird. In anbetracht dessen, dafs Vf. bei der Isolierung der α-Verb. Wärme und starke Agenzien vermieden hat, HOOGEWERFF und TER MEULEN aber bei der Isolierung der β-Verb. eine solche Vorsicht nicht angewendet haben, ist Vf. geneigt, die β-Verb. als ein Umwandlungsprod. der α-Verb. anzusehen. Zum Schlusse polemisiert Vf. gegen BEIJERINCK. (Chem. News 82. 176—77. 12/10. [10/10.] Kersal. Manchester.) FROMM.

Prunier, *Über das Glycerinphosphat des Chinins.* Vf. stellt das *basische Glycerinphosphat des Chinins* — (das neutrale und das saure Salz hat man noch nicht im krystallinischen Zustande erhalten können) — in der Weise dar, dafs er Calciumglycerinphosphat mit schwacher Oxalsäure zers. und dann noch einen geringen Überschufs von Glycerinphosphat hinzufügt. Nach mehreren Stunden wird filtriert und in das Filtrat nach und nach ein Überschufs von Chininhydrat, das man in feiner Suspension in W. hierfür verwendet, eingetragen. Man läfst das Gemisch so lange mit einander in Berührung, bis rotes Lackmuspapier gebläut wird. Nach dem Erwärmen und Erkaltenlassen wird filtriert. Aus dem durch starkes Abkühlen auf niedrige Temperatur gebrachten Filtrat krystallisiert das basische Chininsalz in feinen Nädelchen mit 5 Mol. aq. aus, die es bei erhöhter Temperatur verliert; schon bei 60° bräunt es sich. Es enthält 70% Chinin, 19% Glycerinphosphorsäure und 11% H_2O. Das nach obigem Verf. dargestellte Salz l. sich in ca. 600 Tln. k. W. und weniger als 100 Tln. w. W., ll. in A., Glycerin u. SS., ist wl. in Ä. u. Chlf. F. 150°. Die Konstitution des Salzes ist bisher noch nicht festgestellt. (J. Pharm. Chim. [6] 12. 272—76. 15/9. [20/8.].) PROSKAUER.

Prunier, *Über das Glycerinphosphat des Chinins* (vgl. vorstehendes Ref.). Die Unters. des genannten Chininsalzes auf Verunreinigungen und auf seinen Gehalt an Chinin oder Glycerinphosphorsäure durch die gewöhnlichen Methoden kann zu manchen Fehlern führen, die die Resultate stark beeinflussen. So z. B. wird man durch Fällen des Chinins mit Alkali oder NH_3 und Wägen desselben als Sulfat Schwankungen zwischen 16—20% in den Zahlen beobachten; bei der Bestimmung der Glycerinphosphorsäure in diesem Salze durch Glühen und darauf folgende Oxydation der kohlehaltigen M. mit Nitrat kann man Differenzen erhalten, die zwischen 1—17% liegen. Vf. empfiehlt daher, folgenden Weg einzuschlagen: 2 g des Salzes werden in ca. 10—15 ccm Salpetersäure gel. und mit Natronlauge (ca. 6 g NaHO enthaltend) versetzt. Man filtriert den auf diese Weise fällbaren Anteil des Chinins ab, trocknet und wägt ihn. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird zur Bestimmung der Säure mit HNO_3 übersättigt, eingedampft und geglüht, indem man wiederholt die Asche, um Verluste an Phosphor zu vermeiden, mit HNO_3 betupft, bis die Asche weifs geworden ist, worauf man P_2O_5 in gewöhnlicher Weise ermittelt. Da man durch Fällung mit Natronlauge nur dasjenige Chinin gewonnen hat, welches in „salzartiger Bindung" vorhanden ist, aber nicht das „ätherartig gebundene", so wird der andere Teil des obigen Filtrats von der Chininfällung mit Natronlauge gekocht, um den vorliegenden Äther des Chinins zu verseifen. Man sammelt den Nd. auf dem Filter, extrahiert etwa noch in Lsg. verbliebenes Alkaloid mit Ä. und Chlf. und wägt dann die vereinigten Chininmengen. (J. Pharm. Chim. [6] 12. 309—12. 1/10.) PROSK.

Digitized by Google

Physiologische Chemie.

E. Charabot, *Bildung der Terpenverbindungen in den Pflanzen.* Vf. hat Studien gemacht, um den Mechanismus festzustellen, wie die einzelnen Bestandteile in den äther. Ölen aus einander entstehen. Die Unterss., über welche zum gröfsten Teil bereits früherer berichtet wurde, zerfallen in folgende Abteilungen:

Erster Teil. Terpene. Terpenalkohole und deren Ester. Die entsprechenden Aldehyde. In der Einleitung zu diesem Kapitel beschreibt Vf. eingehender die zur Ermittelung des Estergehaltes und des Alkoholgehaltes nötigen, bekannten Operationen und Berechnungen. Die Bestimmung des *Linalools* durch Acetylieren und Verseifen ist bekanntlich ungenau. Vf. ermittelte durch eine Reihe von Verss., dafs bei der bekannten Bestimmung des Linalools der Fehler ca. 18% beträgt, wenn das zu analysierende Prod. nicht Linalylacetat enthält. Ist dagegen Linalylacetat vorhanden, so wird der Fehler auf $18 - \frac{n}{10}$ Prozent reduziert, wenn das Prod. vor der Acetylierung n% Linalylacetat enthält.

I. *Bildung der Terpenverbindungen im Bergamottöl* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 728; C. **99**. II. 1126 u. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1083; C. **1900**. I. 260). Vf. stellt noch die Hypothese auf, dafs das Linalool sich durch Hydratation eines aliphatischen Terpens in den Pflanzen bildet. Er stellt für das *Myrcen* (vergl. Power-Kleber, Pharm. Rundschau **43**. 13) die Strukturformel, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH:CH_2$ (mit CH_2 darunter), auf. Aus einem analogen Terpen mufs sich das Linalool in den Pflanzen bilden.

II. *Bildung der Terpenverbindungen in der Lavendel* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 257; C. **1900**. I. 506 u. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 183; C. **1900**. I. 765). In dieser Abteilung beschreibt Vf. einige neue Verss., aus denen hervorgeht, dafs *Linalool* durch Kochen mit alkoh. KOH nicht verändert wird. Zur *Isolierung eines Alkoholgemisches, welches Linalool enthält*, stellt Vf. durch Einw. von Na auf das in dem gleichen Vol. PAe. gel. Gemisch unter Evakuieren des Gefäfses die Na-Verb. der Alkohole dar, bestimmt die nicht in Rk. getretene Menge Na, setzt dann zu den Na-Verbb. die theoretische Menge Phtalsäureanhydrid zu, löst das nach 48 Stunden entstandene Na-Salz des sauren Phtalsäureesters in W., fällt aus der alkal. Lsg. durch Zusatz von konz. NaOH das Na-Salz des sauren Esters aus und verseift dasselbe. — Eingehende Studien haben gezeigt, dafs die alkoh. Anteile des Lavendelöles beim Entwickeln der Pflanze relativ reicher an Linalool werden. Zur Blütezeit, wenn die Oxydationserscheinungen in der Pflanze stärker werden, leistet das Linalool also gröfseren Widerstand als das Geraniol.

III. *Über die Metamorphosen und die Wanderung der Linaloolverbindungen in den Pflanzen* (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 189; C. **1900**. I. 765).

Zweiter Teil. Sekundäre Terpenalkohole, Ester derselben und entsprechende Ketone. Dieser Teil enthält Darlegungen über die Unterss. von Pfefferminz- und Absynthöl, über welche früher (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 117; C. **98**. I. 621 und C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 518. 923; C. **1900**. I. 728. 1025) berichtet worden ist. Die früheren Resultate werden in vorliegender Arbeit durch ein umfangreiches analytisches Material bestätigt. Nachzutragen ist, dafs das Drehungsvermögen des *Thujons* im Verlauf der Vegetation sich nicht ändert: $+40°\,40'$ und $40°\,38'$. Das Drehungsvermögen des *Thujols* beträgt: $+53°$.

Dritter Teil. Ester. Terpenalkohole und Ketone, welche den Alkoholen nicht direkt entsprechen. Weitere Studien hat Vf. mit dem äther. Öl

Digitized by Google

aus den Pelargonienarten *(Geraniumölen, Pelargoniumölen)* angestellt, welche bekanntlich neben den Estern zweier Alkohole *(Geraniol, Citronellol)*, diese Alkohole im freien Zustande und aufserdem ein diesen Alkoholen direkt nicht entsprechendes Keton *(Menthon)* enthalten. WALLACH (LIEBIG's Ann. **277**. 154; C. **93**. II. 1060) hat bekanntlich das Menthon in einen mit Citronellol isomeren Alkohol umgewandelt. Die vom Vf. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 489; C. **97**. I. 1215) festgestellte Erniedrigung des Drehungsvermögens des Geraniumöles beim Verseifen stammt nur zum Teil, wie damals angenommen, von der Verseifung eines linksdrehenden Esters, hauptsächlich aber von der Entfernung aktiver SS. her. Vf. hat am 18. Juli mit grünen Pelargoniumpflanzen 0,0623% Öl, am 21. Aug. aus den immer noch grünen Pflanzen 0,048% Öl erhalten. Die beiden Proben zeigten ein D^{15}. 0,897, bezw. 0,899, ein optisches Drehungsvermögen: — 10°, bezw. — 10° 16′, die Säurezahl 43,8, bezw. 41,0, Verseifungszahl 13,7, bezw. 23,6, Gehalt an freien Alkoholen: 64%, bezw. 62,1%, Gesamtalkoholgehalt: 67,8%, bezw. 68,6%. Die Erniedrigung des Drehungsvermögens beim Verseifen war um so gröfser, je weiter entwickelt das Öl war. Aus diesen Daten zieht Vf. die Schlufsfolgerungen: Beim Reifen der Pflanze vermindert sich der Säuregehalt u. erhöht sich der Estergehalt des Pelargoniumöles. Die Menge des Gesamtalkohols vermehrt sich, die Menge des freien Alkohols vermindert sich, aber weniger schnell als die Menge des Esters. Die Menge des Citronellols vermehrt sich im Vergleich mit der des Geraniols beim Reifen der Pflanze. Das Menthon entsteht hauptsächlich zu der Zeit, wenn die Pflanze die gröfste Atmungsthätigkeit entwickelt. Wahrscheinlich bildet sich das Menthon durch Oxydation des Citronellols in der Pflanze, denn BARBIER, BOUVEAULT (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 674. 795; C. **96**. I. 922 u. 955) haben Menthon unter den Oxydationsprodd. des Citronellols aufgefunden; vergl. auch die oben erwähnte Umwandlung von Menthon in ein isomeres Citronellol.

Aus den vom Vf. unternommenen Studien ergeben sich im wesentlichen die beiden Schlufsfolgerungen: 1. Während der Periode der thätigen Assimilation und in den Organen, in welchen die Chlorophylleinwirkung vorherrschend ist, bilden sich die Terpenalkohole, wandeln sich dann in Ester um und bilden, wenn aus ihnen leicht W. abzuspalten ist, Terpene. — 2. In den Organen, in welchen die Atmungsenergie die Assimilation überwiegt, wandeln sich durch Oxydation die Terpenalkohole in Aldehyde oder Ketone um. — Aus diesen Schlufsresultaten ergeben sich nun eine Reihe von Problemen zur praktischen Anwendung. Unter diesen dürfte das wichtigste sein, nach einer bestimmten Richtung hin die Zus. der äther. Öle zu modifizieren, indem man der Pflanze diejenigen Nährmittel reicht, welche zur Entw. der Organe nötig sind, in denen sich die gewünschten Bestandteile vorzugsweise bilden. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 207—88. 7/10.) HESSE.

Em. Bourquelot u. **J. Laurent**, *Über die Natur der Reservekohlehydrate, enthalten in dem Albumin der Ignatiusbohne und der Brechnufs.* (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 313—20. — C. **1900**. II. 125 u. 484. 1/10. [29/8.].) PROSKAUER.

A. C. Hof, *Untersuchungen über die Topik der Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben.* Vf. benutzte für seine Unterss. die von MYLIUS angewandte Methode zum Nachweis von Alkalibeschlägen an Glasflächen mittels äth. Jodeosinlsg. Er stellte sich das Reagens durch Zusatz von S. zu einer alkal. Jodeosinlsg. und Ausschütteln der Farbesäure mit Ä. her; diese äth. Lsg. ist zum Gebrauch fertig. Von den Deckgläschen und Objektträgern mufs vor der Benutzung jede Spur freien Alkalis durch S. entfernt, ebenso darf zum Einbetten nur ein neutraler Balsam (nicht Canadabalsam) verwendet werden. Als vollkommen alkalifrei erwiesen sich u. a. Holundermark, die Schale von Allium Cepa, trockene Gefäfsbündel von Aspidium Filix mas L., Sporenhaut von Ceratopteris thalictroides und Lycopodium clavatum, Schnitte durch Zimmt, Saffran, durch die Rinde von Quercus, Betula, die Schale der Para-

Digitized by Google

nufs. Bei den untersuchten Stämmen fiel namentlich die Intensität der Rk. im Cambium auf, was Vf. dem reichen Cytoplasmagehalt der Cambialzellen zuschreibt. Milchsaft von Taraxacum officinale, Chelidonium majus, Euphorbia Cyparissias zeigte intensiven Alkaligehalt. Stärkekörner bleiben ungefärbt, wogegen die Eiweifskörper positiv reagieren. (Bot. Centr.-Bl. **83**. 1—7. Sep. v. Vf. [6/6.] Frankfurt a. M.) PROSK.

C. F. Cross, E. J. Bevan, J. S. Remington, *Über die Verdauung und Assimilation von Pentosen und Furfuroiden.* Die Arbeit enthält eine kurze Zusammenfassung unserer bisherigen Kenntnisse von den Pentosanen und vertritt speziell die von den Vff. an anderer Stelle schon wiederholt mitgeteilten Ansichten betreffs der Furfurol gebenden Substanzen, den *„Furfuroiden"*. Im übrigen behandelt sie die schon früher S. 125 referierten Versuche. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 630—34. Oktober. [10/5.] London.) RUFF.

A. Mosso, *Physiologische Wirkung und therapeutische Verwendungen des komprimierten Sauerstoffs.* Vf. kann die Angabe von HALDANE bestätigen, dafs das CO tödlich zu wirken nicht vermag, wenn sich die Versuchstiere in reinem O unter zwei Atmosphären Druck befinden. Er arbeitete mit gröfseren Tieren und einem Drucke bis zu 10 Atmosphären. Selbst wenn die Luft 6% CO enthielt, blieben die Tiere am Leben, sobald sie sich in reinem O bis zu 2 Atmosphären oder in Luft von 10 Atmosphären befanden. Bei gewöhnlichem Druck verendeten die Tiere schnell bei 0,5 und noch weniger Gehalt an CO. Die Tiere, welche dem unter Druck befindlichen CO-Gemenge ausgesetzt gewesen waren, starben, wenn man sie nach Beendigung des Versuches sofort aus dem App. herausliefs; nur wenn man sie darin verweilen liefs und den App. nach und nach vom CO befreite, bleiben sie am Leben. Diese Verss. zeigen, dafs die Tiere ohne „Blutkügelchen" auf Kosten des im Plasma gel. O leben können, vorausgesetzt, dafs dieser unter genügendem Drucke steht. Von dieser Thatsache liefse sich bei Vergiftungen von Minenarbeitern durch giftige Gase erfolgreicher Gebrauch machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 483—84. 10/9. [3/9.*].) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Richard Meissner, *Über das Auftreten und Verschwinden des Glykogens in der Hefezelle.* (Schlufs von S. 771.) Das bisher geschilderte Auftreten des Glykogens in den Hefezellen findet nun aber in der gleichen Weise auch bei Hefen statt, die sich bei der Neugärung von Wein in demselben vermehren und in den gärenden Zustand übergehen. Nach einem von **Gontscharuk** angestellten Vers. hatten die Hefen am reichlichsten Glykogen aufgespeichert, als der Wein 5,45—5,76 Gewichtsprozente A. enthielt, d. h. am Schlusse der Hauptgärung. Wenn man auch diesen Zahlen keine allgemein gültige Bedeutung beilegen darf, so bestätigen sie immerhin die Angaben WILL's u. LINDNER's, nach den auch „am Schlufs der Hauptgärung die Hefe reich an Glykogen ist."

Die Abnahme des Glykogens in den Hefezellen tritt mikrochemisch nachweisbar zu einer Zeit ein, zu welcher noch geringe Mengen Zucker in der gärenden Fl. vorhanden sind, woraus hervorgeht, dafs die beiden Prozesse, Vergärung des Zuckers in der gärenden Fl. und das Verschwinden eines Teiles des Glykogens innerhalb der Hefezelle, neben einander verlaufen. Bereits während der Hauptgärung, also wenn die gärende Fl. unter Umständen noch verhältnismäfsig viel Zucker enthält, gehen einige Zellen in den Ruhezustand über u. zeigen auch dann schon Glykogenabnahme.

Zusammenfassend gesagt, tritt also das Glykogen bereits in den jungen Sprossen der Hefezelle auf, wenn dieselben etwa $^1/_5$ Längendurchmesser der Mutterzelle erreicht haben. Es wird dann Glykogen in den Zellen aufgespeichert, bis sich am Schlusse

Digitized by Google

der Hauptgärung ein Maximalgehalt an Glykogen darin nachweisen läfst. Nachdem die Hauptgärung des Weines vorüber ist, läfst sich mikrochemisch eine Abnahme des Glykogengehaltes in den Hefezellen konstatieren, und zwar schon zu einer Zeit, in der noch geringe Mengen Zucker in den gärenden Fll. vorhanden sind. Das Verschwinden des Glykogens vollzieht sich bei den verschiedenen Heferassen verschieden schnell. In stark hungernden Trubs findet man immer noch eine Anzahl Zellen, deren Glykogengehalt unter Umständen noch ein beträchtlicher ist.

Nach den bisherigen Anschauungen hat man die Selbstgärung der Hefe, d. h. im wesentlichen die Glykogenvergärung als eine Art intramolekularer Atmung aufgefafst und als einen biologischen Vorgang betrachtet, durch den für die Lebensvorgänge verwendbare Kräfte freigemacht werden. Die neueren Unterss. über das Auftreten und Verschwinden des Glykogens in der Hefezelle sprechen dafür, dafs zunächst die Vergärung des Glykogens zeitiger beginnt, als die Vergärung des in einer gärenden Fl. vorhandenen Zuckers aufhört. Andererseits lassen sie aber erkennen, dafs Neubildung u. Vergärung des Glykogens in der Hefezelle zwei gleichzeitig nebeneinander verlaufende Prozesse darstellen. Das Verhalten des Hefepreſssaftes zu Glykogen läfst schliefsen, dafs das Plasma der Hefezelle Stoffe enthält, welche aus vergärbarem Zucker Glykogen bilden; ferner enthält es auch Stoffe, die wie Diastase wirken, d. h. Glykogen in vergärbaren Zucker überführen, und endlich Stoffe (Zymase), welche diesen aus dem Glykogen gewonnenen Zucker in A. u. CO_2 zerlegen. Nach Ansicht des Vf.'s mufs die Zerstörung des Glykogens neben gleichzeitiger Neubildung schon von dem Augenblick an beginnen, wenn die Hefe Gärthätigkeit zeigt. Das Glykogen stellt für die Zelle einen Reservestoff dar, aber nicht einen solchen, der erst angegriffen und verbraucht wird, wenn die Zelle Mangel an Zucker hat, sondern einen „transitorischen Reservestoff". Es spielt dieselbe Rolle, wie etwa die Stärke in den Kartoffelknollen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 545—54. 22/9. [18/5.] Geisenheim a/Rh. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat.) Proskauer.

E. Kayser, *Beitrag zur intracellulären Ernährung der Hefen.* Vf. studierte zunächst den Einfluſs, welchen ein Zusatz von Bernsteinsäure zu einem Saccharose enthaltenden Auszug von Malzkeimlingen auf die B. von flüchtigen und fixen SS. bei der Hefegärung hervorruft. Es zeigte sich, dafs sowohl bei Ggw., als auch bei Abwesenheit von Bernsteinsäure eine stetige Verminderung der Acidität durch beide Arten von SS. eintrat; dieselbe war aber stärker in der Gärflüssigkeit, die die Bernsteinsäure enthielt, gleich vom Anfange der Gärung an. Etwas anders fielen die Ergebnisse aus, als statt des Auszuges von Malzkeimlingen Hefewasser als Nährlsg. genommen wurde. Aus den Verss. zieht Vf. den Schluſs, dafs die durch flüchtige und fixe SS. hervorgerufene Acidität abhängig von der Art des Nährsubstrates im besonderen und den Bedingungen des Vers. im allgemeinen ist. Sie ist aber ferner auch von der Heferasse, welche die Gärung führt, abhängig. Dieselbe Hefe vermag in Gärflüssigkeiten, in denen verschiedene Mengen einer und derselben organ. S. (Wein-, Äpfel-, Citronensäure) sich befinden, bezüglich der Säurebildung sich ganz verschieden zu verhalten. Der Zusatz von Essigsäure scheint das Verschwinden der fixen SS. zu verzögern, während die „flüchtige Acidität" nach und nach in gleichen Verhältnissen abnimmt. Die Ameisensäure wird eher zers., als die Essigsäure, und zwar wieder bei höherer Wärme (25°) rascher, als bei 10°. Buttersäure wird von Hefe nur schwach angegriffen; in ihrer Ggw. verschwindet die Essigsäure schnell. — Bei Anwesenheit von Pepton nimmt die fixe S. schnell, die flüchtige langsamer ab; Asparagin hat nur einen geringen Einfluſs auf das Verschwinden beider Arten von Acidität, welche hinwiederum bei Ggw. von Phosphaten stark vermehrt erscheint. Die Angewöhnung der Hefe an das Nährmedium soll nach der untersuchten Richtung hin ohne Belang sein, dagegen ist die Lüftung für das Vorwiegen der einen oder

Digitized by Google

anderen Acidität von grofsem Einfluſs. Je höher die Temperatur, um so stärker ist die Abnahme der freien flüchtigen SS.

Die Hefe kann demnach zum Verschwinden der SS. beitragen, indem sie dieselben direkt „verbrennt", oder indirekt, wenn sie auf die Esterifikation des A., Glycerins etc. einen Einfluſs ausübt. (Ann. Inst. Pasteur **14**. 605—31. 25/9. Paris. Gärungslab. des Landw. Inst.) PROSKAUER.

Allan Macfadyen, G. Harris Morris u. Sidney Rowland, *Über ausgepreſstes Hefezellplasma* (*Buchner's „Zymase"*). I. Mitteilung. Vff. stellten ihre Unterss. mit obergäriger Brauereihefe an, welche sie zunächst durch Waschen mit W. u. Zentrifugieren der wss. Suspension reinigten, dann vom anhängenden W. durch hydraulische Pressen im Pressentuch befreiten u. schlieſslich in einem eigenen App. zerkleinerten, wobei die Zellwandungen zerrissen wurden, u. der Zellinhalt heraustrat. Dabei wurde das Material durch Zirkulierenlassen einer Salzsoole gekühlt. Die im Preſssaft suspendierten Zellwände wurden durch Wiederholung des Prozesses, mit Hilfe dessen das anhängende W. von der Hefe entfernt worden war, vom Zellsaft getrennt. In einer Tabelle sind die durch dieses Verf. erhaltenen Ausbeuten an Preſssaft aus verschiedenen Hefen und die DD. der Preſssäfte zusammengestellt. Die gröſsten Ausbeuten wurden mit solchen Hefenproben erzielt, die aus den Gärgefäſsen 2—3 Stdn. vor dem Zerreiben geschöpft waren. Die physikalischen Eigenschaften des Preſssaftes entsprachen den von BUCHNER als charakteristisch angegebenen. Das im Saft enthaltene proteolytische Enzym war sehr wirksam u. bewirkte eine rasche Verdauung der Eiweiſsstoffe in der Fl.

Die mit einem solchen Preſssaft („Hefezellplasma") erhaltenen Versuchsergebnisse, die den Vff. nicht zu einer Erklärung des Prozesses auf Grund der Enzymtheorie zu führen geeignet erscheinen, sondern eher zu einer solchen, welche sich auf das Phänomen der Lebensthätigkeit des Hefezellprotoplasmas stützt, werden in folgenden Sätzen zusammengefaſst: 1. Die obergärige Hefe der englischen Brauereien liefert bei geeigneter Behandlung einen Zellsaft, der die vorübergehende Fähigkeit besitzt, Zucker in A. u. CO_2 zu zerlegen. — 2. Der Betrag an von einem wirksamen Preſssaft entwickelten Gas ist ebenso grofs oder gröſser, als der von BUCHNER ermittelte. — 3. Der Zellsaft, wie er von Vff. erhalten wurde, erleidet eine sehr beträchtliche Selbstgärung; die letztere übertrifft in einigen Fällen diejenige, welche eine Mischung desselben Preſssaftes mit Rohrzucker aufweist. — 4. Eine mäſsige Verdünnung (1 : 2) mit W. oder physiologischer NaCl-Lsg. hebt praktisch die gesamte Gärthätigkeit des Preſssaftes auf. — 5. Nur bei einem sehr wirksamen Preſssaft ist das Verhältnis von entstandenem A. zur CO_2 annähernd dasselbe, wie bei der gewöhnlichen alkoh. Gärung. — 6. Läſst man den Zellsaft auf Zucker — Rohrzucker oder Dextrose — einwirken, so ist die verschwindende Zuckermenge erheblich gröſser. als diejenige, welche zur Produktion von CO_2 u. A. verbraucht werden könnte.

Diesen Schluſssätzen sei noch hinzugefügt, daſs aus dem Rohrzucker durch den Zellsaft mehr CO_2 erhalten wurde, als aus Dextrose, Maltose u. Lävulose. Höhere Temp. schien die Wirksamkeit des Preſssaftes zu vergröſsern. Natriumarsenit u. Formalin schienen die Wirksamkeit des nicht mit Zucker versetzten Preſssaftes in geringem Maſse zu erhöhen; aber in Ggw. von Zucker widersprachen die Resultate einander sehr. Es ist wahrscheinlich, daſs der Charakter der Hefen, aus denen die Säfte gewonnen waren, bei diesen Verss. mit Antiseptizis von gröſserem Einfluſs auf die Ergebnisse gewesen sind, als die Natur des einzelnen Antiseptikums. — Die Verss. der Filtration des Saftes durch CHAMBERLAND- u. BERKEFELD-Filter führten zur Bestätigung der diesbezüglichen BUCHNER'schen Angaben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2764—90. 1/10. [Juni.] London. The Jenner Inst. of Preventive Med.) PROSKAUER.

Jul. Stoklasa, *Über den Einfluſs der Bakterien auf die Knochenzersetzung.*

Digitized by Google

(Unter Mitwirkung von **F. Duchâček** u. **J. Pitra.**) (Schluſs von S. 773.) Zu den Verss. im Glashause wurde Hafer verwendet; der Boden wurde nicht sterilisiert, weil während der Verss. erfahrungsgemäſs sich eine Infektion desselben mit Bakterien doch nicht verhindern läſst. Zum Impfen des Bodens dienten die S. 773 aufgezählten Bakterienarten. Es ergab sich, daſs derjenige Bacillus, welcher sich durch Energie in der Ausscheidung von Enzymen, die intensive hydrolytische Prozesse in den Knochen, und zwar die Umwandlung des organischen N in „Amidstoffe“ und NH_3 hervorgerufen haben, gekennzeichnet hat, das Knochenmehl im Boden ebenfalls energisch zers. Die entstandenen „Amidstoffe“ und NH_4-Salze wurden entweder als solche durch die Wurzeln der Pflanzen assimiliert oder haben, bevor sie in voller Menge resorbiert wurden, weitere Prozesse durchgemacht. Der Amidstickstoff wurde endlich durch den „Ammonisationsprozeſs“ gänzlich mineralisiert. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daſs weiter im Boden „Nitrosation“ stattfand, welche schlieſslich in „Nitratation“ geendet hat. Die gebildeten Nitrate konnten wieder bis zu elementarem N reduziert (bei Bac. fluoresc. liq. konstatiert) oder durch andere biologische Prozesse in NH_3 übergeführt werden. — Die Fähigkeit, Nitrate und Nitrite in NH_3 umzuwandeln, besaſsen Bac. megatherium, proteus vulgar., butyricus, mycoides und mesentericus vulgatus. Weiter entsteht auch wieder aus den NH_4-Salzen, bezw. aus den Nitraten, der organische N, der nach dem Absterben der einzelnen Mikrobenkolonien wieder mineralisiert wird.

Jede Bakterienspezies besitzt also in bezug auf die Zers. von Knochenmehl einen eigenen Charakter und übt auch auf die Ggw. verschiedener Kohlehydrate einen bedeutenden Einfluſs auf die Vitalprozesse der Mikroben im Boden aus. Bei Ggw. von Knochenmehl ohne Kohlehydrate betrug der Körnerertrag 246 g und der Strohertrag 268 g, bei Ggw. von Glucose 286, bezw. 306, bei Ggw. von Xylose 320, bezw. 398 g. Man sieht hier den unverkennbaren Einfluſs der Kohlehydrate, namentlich aus der Reihe der Pentosen, auf die Mikrobenthätigkeit. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 554—60. 22/9. Prag. Landw. physiol. Vers.-Stat.) Proskauer.

Orla Jensen, *Studien über die Enzyme im Käse.* (Referat von **C. Momsen.**) Duclaux hat die Ansicht ausgesprochen, daſs die Käsereifung durch Enzyme verursacht werde. Vf. zeigt nun, daſs in Übereinstimmung damit jeder Käse, in W. zu einer feinen Emulsion verrieben, unter Zusatz von Formalin eine deutliche Selbstverdauung aufweist, welche nur von Enzymen der Käsemasse herrühren kann. Die Vermehrung des l. N ging bei 35° gewöhnlich schneller vor sich, als bei Zimmertemperatur. Für die Enzymwirkung spricht ferner der Umstand, daſs in einer auf 95° erwärmten Käsemasse keine Vermehrung des l. N mehr stattfindet.

Bei der Unters. auf Enzyme in der Käsemasse wurde die erwähnte Selbstverdauungsmethode angewendet unter Benutzung von Formalin oder, falls es sich um Galaktose handelte, von Ä. als Antiseptikum. Vf. suchte zunächst zu ermitteln, ob die Galaktase der Milch überhaupt in solchen Mengen in die frische Käsemasse übergeht, daſs sie darin merkliche Umbildungen des Caseïns hervorrufen kann, und ob die natürlichen Verhältnisse im betreffenden Käse solche sind, daſs die Galaktase wirken kann. Vf. konnte dabei die Angaben Freudenreich's (S. 55) von neuem bestätigen, daſs die Galaktase mit Ä. bei 35° mehr als doppelt so schnell wirkt, als bei Zimmertemperatur, daſs sie dagegen mit Formalin nicht viel schneller bei 35° wirkt, als bei Zimmertemperatur. Aus diesem Grunde wird bei 35° der Unterschied zwischen Formalin und Ä. in ihrer Wirkung auf die von ihr hervorgebrachte Auflösung des Caseïns so deutlich, daſs er als Indikator für die Ggw. der Galaktase benutzt werden kann. Vf. nennt diese Beweismethode die „Formalinätherprobe“. — Ein direkter Vers. mit einer aus Magermilch hergestellten, nicht über 35° C. erwärmten Käsemasse zeigte ferner, daſs diese genug Galaktase enthält, um auf ähn-

Digitized by Google

liche Weise verändert zu werden, wie die Milch. Die Galaktase mufs, ebenso wie das Milchfibrin, in gel. Form in der Milch enthalten sein. Je molkenreicher also ein Käse ist, desto mehr Galaktase enthält er von vornherein, demnach sind Weichkäse reicher an diesem Enzym, als Hartkäse. (Forts. folgt.) (Milch-Ztg. **29**. 612—13. 29/9.)
PROSKAUER.

O. Emmerling, *Über Spaltpilzgärungen.* Vf. hatte früher über die reduzierende Wirkung des *Bac. lactis aërogenes* auf Äpfelsäure berichtet (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1915; C. **99**. II. 347). BAGINSKY fand, dafs dieser Bacillus bei der Vergärung von Milchzucker nur sehr geringe Mengen Milchsäure liefert, dagegen als Hauptprod. Essigsäure neben CO_2, H_2 u. CH_4. Vf. bestätigt diese Angabe bezüglich der Essigsäure; Milchsäure konnte derselbe unter den Gärprodd. des genannten Bacillus nicht nachweisen, dagegen erhebliche Mengen Bernsteinsäure. Die Art der N-Nahrung, ob Pepton oder Ammoniumsalze, hat auf den Gärverlauf keinen Einfluſs. — Aus Glucose werden vom Bac. lactis aërog. höchstens Spuren Bernsteinsäure erzeugt, dagegen viel Essigsäure und inaktive Milchsäure. Beide Zuckerarten werden bei Luftzutritt, aber auch bei Abwesenheit von O, ohne wesentliche Unterschiede, was die B. der SS. anbetrifft, vergoren. Mannit wird zu wenig flüchtigen SS. u. viel Bernsteinsäure zers., es fanden sich auch hier beträchtliche Mengen von Alkohol, der bei Glucose u. Milchzucker nur in sehr geringen Mengen auftrat. — Bei der Vergärung des Milchzuckers bilden sich bei Luftzutritt unter Gasentw. Schleimfäden. Der durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit A. als weifses, geschmackloses Pulver gewonnene Schleim reduzierte FEHLING'sche Lsg. nicht, wohl aber nahm er reduzierende Eigenschaften beim Kochen mit verd. S. an. Seine Zus. war $C_6H_{10}O_5$. Durch Oxydation mit HNO_3 lieferte das Pulver Schleimsäure. Es lag also hier eine Substanz von den Eigenschaften eines Galaktans vor, das bereits in kleinen Mengen gröfsere Quantitäten Fl. zähschleimig machen kann. Auch Galaktoselsg. wird vom Bacillus aërogenes lactis in schleimige Gärung versetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2477—79. 1/10. [10/8.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

V. Babès und **E. Manicatide**, *Über gewisse spezifische Substanzen bei der Pellagra.* Die Ätiologie der Pellagra ist noch nicht aufgeklärt. Man weifs noch nicht, ob eine Beziehung zwischen der Ernährung mit Mais u. der Krankheit besteht. Vff. erhielten aus Mais Extrakte, welche bei Tieren toxisch wirkten u. der Pellagra ähnliche Krankheitserscheinungen hervorrief. Das Blut von Pellagrakranken enthielt Stoffe, welche die Wirkung des Maisauszuges aufhoben. Es werden also in dem Blute von Pellagrakranken Stoffe gebildet, welche gegen die toxischen Stoffe der Maisauszüge antitoxisch wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 201—3. [16/7.*].)
SIEGFRIED.

W. Niebel, *Über das Oxydationsprodukt des Glykogens mit Brom.* Nach CHITTENDEN (LIEBIG's Ann. **182**. 206) entsteht durch Einw. von Brom auf Glykogen bei Ggw. von W. Glykogensäure. Vf. zeigt, dafs die so entstehende S. Gluconsäure ist. Vf. glaubt, dafs bei der Hämoglobinämie der Pferde, bei welcher in den Muskeln reichlich Glykogen angehäuft ist, die die Krankheit bedingende Autointoxikation durch die B. von Gluconsäure oder ein höheres Oxydationsprod. des Glykogens bedingt ist. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 482—85. 19/7. [15/5.] Berlin.) SIEGFRIED.

Karl Grube, *Zur Pathologie der Coma diabeticum.* Nach STERNBERG (Ztschr. f. klin. Med. **38**. 65) ist die β-Amidobuttersäure das Toxin des diabetischen Comas, aus welcher die beim Coma reichlich im Harn vorkommende β-Oxybuttersäure gebildet wird. Vf. hat durch Verss. an Katzen geprüft, ob durch Amidobuttersäure

Digitized by Google

ein dem Coma analoger Zustand hervorzurufen sei. Ebenso wie STERNBERG beobachtete Vf. nach Injektion von β-Amidobuttersäure das Auftreten von Coma. Der Harn gab die FEHLING'sche, die GERHARDT'sche und die LIEBEN'sche Rk. Ferner konnte Aceton nachgewiesen werden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 349—62. 23/8. London.) SIEGFRIED.

J. Pal, *Physostigmin als Gegengift des Curare.* Durch Injektion von Physostigmin läfst sich die unter der Curarewirkung erloschene Atmung schnell wieder herstellen, so dafs das Physostigmin als Gegengift des Curare zu bezeichnen ist. (Centr.-Bl. f. Physiol. **14**. 255—58. 18/8. [22/7.] Wien.) SIEGFRIED.

R. Magnus, *Über Diurese. II. Mitteilung: Vergleich der diuretischen Wirksamkeit isotonischer Salzlösungen* (vgl. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 68; C. **1900**. I. 1036). Isotonische Lsgg. von Kochsalz und Natriumsulfat bewirken gleiche Blutverdünnung, so dafs die verschiedene diuretische Wirkung beider Salze nicht durch die B. eines wasserreicheren Blutes in einem Falle als im anderen Falle erklärt werden kann. Auch wird von dem diuretisch wirksameren Glaubersalz nicht mehr vom Blute aufgenommen, als von dem weniger wirksamen Kochsalz. Das Zustandekommen der diuretischen Wirkung geschieht in der Niere. Die gröfsere diuretische Wirkung des Glaubersalzes gegenüber der des Kochsalzes beruht darauf, dafs die thätige Niere in der Zeiteinheit relativ mehr Glaubersalz aus dem Blute fortschafft, als Kochsalz. Man hat drei Diuresen zu unterscheiden: 1. Reine Wasserdiuresen, d. h. solche Diuresen, bei denen nur der Wassergehalt des Blutes vermehrt ist. — 2. Kombinierte W.- und Salzdiuresen, die nach intravenöser Zufuhr starker Salzlsgg. eintreten. Hier wirkt sowohl die Blutverdünnung als Salzanhäufung im Blute. — 3. Reine Salzdiuresen. Diese finden am Ende der Glaubersalzversa. statt, wenn das Blut wasserärmer, aber reicher an Natriumsulfat geworden ist. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 396—433. 23/8. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) SIEGFRIED.

Albert Gascard, *Analyse subkutaner Verhärtungen.* Stücke von subkutanen Verhärtungen enthielten:

$CaCO_3$	$Ca_3(PO_4)_2$	Organ. Subst.	$Mg_3(PO_4)_2$ u. Verlust
6,8	67,7	23,4	2,1 %.

Die Membranen, welche die Konkrete einhüllten, ergaben bei 100° getrocknet $^1/_5$ ihres Gewichtes an Asche, welche hauptsächlich aus Calciumphosphat bestand. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 262—63. 15/9. [26/7.].) PROSKAUER.

Albert Gascard, *Analyse von Darmsteinen hervorgebracht durch Einführung von Magnesia.* Die Steinchen, welche sich im Darm einer Frau befanden, die im Laufe von 4 Monaten ungefähr 50 g $MgCO_3$ zu sich genommen hatte, gaben an Ä. nichts Lösliches ab; dagegen l. HCl die gepulverte Substanz unter Aufbrausen fast vollständig. Die Zus. dieser Steinchen war folgende:

W.	MgO	$MgCO_3$	$CaCO_3$	Andere l. Stoffe	Verlust + organ. Subst.
9,25	9,27	78,2	1,00	0,94	1,34 %.

Das Fehlen von Phosphaten, die äufserst geringe Menge von CaO-Salzen u. die Ggw. von freier MgO lassen vermuten, dafs die Steine durch Zusammballen der MgO während der Krankheit hervorgerufen waren. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 263—65. 15/9. [26/7.].) PROSKAUER.

S. Metalnikoff, *Studien über das Spermatoxin.* Das Spermatoxin ist eines der cellulären Gifte *(Cytotoxine)*, die sich im tierischen Blute nach Injektion der entsprechenden cellulären Elemente entwickeln. LANDSTEINER hat zuerst das Sperma-

Digitized by Google

toxin beobachtet, indem er Stierspermatozoen Kaninchen injizierte; gleichzeitig machte METSCHNIKOFF, analoge Versuche mit Menschen- und Kaninchensperma. Der Verfasser beschäftigte sich mit einem für Meerschweinchensperma giftigen Serum. Die in vorliegender Abhandlung angeführten Versuche sind rein physiologischer Art und bewegen sich auf dem Gebiete der physiologischen Veränderungen des Blutes unter Berücksichtigung der EHRLICH'schen Arbeiten über die Erzeugung der spezifischen Antikörper. (Ann. Inst. Pasteur **14**. 577—89. 25/9. Paris. Lab. von Prof. METSCHNIKOFF.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Béla von Bittó, *Bodenuntersuchungen im Tokayer Weingebiet.* Vf. untersuchte eine grofse Anzahl Böden der Tállyaer, Máder u. Tokayer Weinberge, sowie einiger nicht direkt dazu gehöriger Gebiete auf physikalische Beschaffenheit und Kalkgehalt (durch CO_2-Bestimmung mit Calcimeter BERNARD), wobei hauptsächlich die Eignung des Bodens für auf amerikanische Reben veredelte Sorten, die im allgemeinen wenig Kalk lieben, berücksichtigt wurde. Die Befunde sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 337—48. 9/10. Budapest.) MACH.

Charles Rimbach, *Untersuchungen über die Bestimmung und Zusammensetzung des Humus und seine Nitrifikation.* Die Annahme von HILGARD u. a., dafs die *matière noire* von GRANDEAU eine direkte Stickstoffquelle durch *Nitrifikation* ist, hat Vf. durch Verss. bestätigt gefunden, indem er sich reine Huminsubstanz bereitete, diese mit Sand mischte und mit salpetersäurefreiem Bodenmaterial aus Südkalifornien infizierte. Es waren nach 2 Monaten 5,94% des ursprünglichen Humusstickstoffs nitrifiziert worden.

Im weiteren prüft Vf. das Verf. von GRANDEAU zur Bestimmung des Humus und insbesondere des N im Humus und zeigt, dafs die nach diesem Verf. zur N-Bestimmung verwendete Sodalsg. aus dem Boden mehr N extrahiert, als die zur Bestimmung des Humus verwendete Ammoniaklsg. Auch ihrer Menge und ihrer Beschaffenheit nach sind die durch die beiden Lsgg. extrahierten Huminsubstanzen verschieden, wie sich durch Fällen derselben mit Salzsäure und N-Bestimmungen nachweisen liefs. Es dürfen deshalb die N-Werte der einen Lsg. nicht mit den Werten für Humus der anderen verglichen werden; auch mufs bei der Bestimmung von organischer Substanz und Stickstoff im Ammoniakextrakt, die Menge des gebundenen Ammoniaks berücksichtigt werden, indem dieses durch Destillation mit Magnesia bestimmt und in Abzug gebracht wird. — Es bleibt aber noch die Frage, ob Soda- oder Ammoniaklsg., und in welcher Stärke, den Ansprüchen als Lösungsmittel für Humussubstanz am besten entspricht, wobei letztere als die Summe von organischer Substanz aufgefafst wird, die den Pflanzen unmittelbar zugänglich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 695—703. Oktober. [30/7.].) RUFF.

Th. Pfeiffer, F. Moszeik und **O. Lemmermann**, *Methodik der Düngerkonservierungsversuche.* Die vielfachen Widersprüche der bisher unternommenen Stallmistkonservierungsverss. erklären sich hauptsächlich aus der verschiedenen Methodik, die teils nicht vergleichbare, teils fehlerhafte Resultate bedingt hat. Die durch Laboratoriumsverss. sicher zu erkennenden Zersetzungserscheinungen beim Lagern des Stallmistes lassen sich nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragen u., andererseits sind Verss. im Grofsen mit enormen Schwierigkeiten und reichlichen Fehlerquellen verbunden. Die Lösung des Problems suchen Vff. durch eine Versuchsanstellung, bei der zunächst besonderes Gewicht auf die möglichste Vermeidung aller Fehlerquellen gelegt wurde, näher zu kommen und brauchbare Resultate für Praxis und Wissenschaft zu erlangen. Die Bestimmung der in Betracht kommenden Pflanzennährstoffe

Digitized by Google

(N, Kali u. Phosphorsäure) schon vor der Fütterung, also in sämtlichen Einnahmen, in allen Ausgaben (tierische Prodd. und Exkremente), sowie im Stallmist nach der Lagerung ermöglicht die Aufstellung von Bilanzen, die von den wiedergefundenen Kali- und Phosphorsäuremengen wertvolle Rückschlüsse auf die Richtigkeit der N-Bestimmungen gestatten. Es müssen dabei diejenigen N-Verluste, die schon im Stalle eintreten, zum Ausdruck kommen, und erst dann wird sowohl die Beurteilung des für Konservierungsverss. dienenden Ausgangsmaterials wie ein Überblick über die gesamten Zersetzungsvorgänge möglich. Manche Widersprüche früherer Verss. dürften in dem verschiedenen Stadium der Zers., bezw. dem verschiedenen Gehalt an leicht und schwer zersetzlichen N-Verbb. zu suchen sein. Die von HOLDEFLEISS hervorgehobenen Schwierigkeiten (Probenahme, Berücksichtigung der Futterrückstände etc.) halten Vff. nicht für unüberwindlich, da die Bilanz der Mineralstoffe eine vorzügliche Kontrole ermöglicht u. die gleichzeitigen Stickstoffbilanzen zuverlässiger macht. Es ist wünschenswert, daſs mit Konservierungsverss., wie schon von MÄRKER hervorgehoben, Düngungsverss. verbunden werden. Da es sich bei den vorliegenden Verss. in erster Linie um die Vermeidung von Fehlerquellen handelt, sehen Vff. zunächst von einer eigentlichen Konservierung ab.

Die mit 8 Kühen angestellten Verss. wurden in zwei 14tägigen Versuchsreihen ausgeführt, einmal blieb der Mist 8 Tage, das andere Mal nur 24 Stunden unter den Tieren liegen. Der Mist jeder Versuchsreihe wurde für sich gelagert. Die Jauche wurde täglich bestimmt u. untersucht. Die Vorsichtsmaſsregeln, die bei der Probenahme der nach Art und Zahl möglichst einfach gehaltenen Futtermittel und des Streustrohs, bei der Einrichtung von Versuchsstall, Düngerstätte und Jauchengrube, beim Wägen und bei der Probenahme des Stallmistes und der Jauche, der Bestimmung an Produktion (Milch und Lebendgewichtszunahme) getroffen wurden, und die analytischen Methoden werden eingehend beschrieben. Die Bilanzen für die erste und zweite Fütterungsperiode ergaben ein Weniger an Stickstoff von 14,2, bezw. 8,3%, ein Mehr an Phosphorsäure von 4,8, bezw. 2,7% und ein Mehr an Kali von 1,8, bezw. 0,0%. Die Bilanzen für das Lagern des mit der Jauche vereinigten Mistes (die mittlere Lagerungsdauer betrug 107 Tage) zeigten einen Verlust an Stickstoff von 24,7, bezw. 19,1%, eine Zunahme von 1,9, bezw. 3,6% Phosphorsäure und von 2,3, bezw. 0,8% Kali.

Es ist unwahrscheinlich, daſs die gute Übereinstimmung der wiedergefundenen Mineralstoffe durch in derselben Richtung liegende Fehler erzeugt worden sein sollte. Vielmehr kann der Beweis, daſs eine einwandsfreie Probenahme aller Materialien, sowie verlustfreies Füttern der Tiere und Sammeln der Exkremente sehr wohl möglich ist, als erbracht angesehen werden. Vff. hoffen, die Methodik dieser Verss. späterhin noch in manchen Punkten verbessern zu können. Die Erörterung der Stickstoffbilanzen soll erst im Zusammenhang mit weiteren Verss. erfolgen. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 349—78. 9/10. [August 1899.] Jena u. Zwätzen. Landw. Ver.-Stat. u. Agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) MACH.

Th. Pfeiffer, *Wirkung verschiedener Kalisalze auf die Zusammensetzung und den Ertrag der Kartoffeln.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung SJOLLEMA's (J. f. Landw. **47**. 305; C. **1900**. I. 360), daſs Chlorkalium, Chlornatrium und Chlormagnesium sich annähernd gleich schädlich für das Wachstum der Kartoffelpflanzen verhalten. Wenn man berücksichtigt, daſs bei Felddüngungsversuche der absolute Stärkeertrag den entscheidenden Faktor bildet, lassen sich die Resultate SJOLLEMA's eher für eine Stütze der früher geäuſserten Anschauungen des Vf.'s (Landw. Ver.-Stat. **49**. 349; C. **98**. I. 402) verwenden, denn es ergiebt sich wohl die schädigende Einwirkung des Chlormagnesiums, während Chlorkalium zwar nicht so günstig wirkt wie Kaliumsulfat, aber doch die Ernteerträge in den meisten Fällen erhöht. Die

Digitized by Google

damaligen Jenenser Versuche hatten gezeigt, daſs Kali mit der Einschränkung, daſs dies für die angewandte Kartoffelsorte galt, in Form von Chlorid dieselben Dienste wie in Form von Sulfat leistet. Die von SJOLLEMA bezweifelte Möglichkeit, daſs die Kartoffeln durch geeignete Züchtung an gröſsere Chlormengen gewöhnt werden können, hält Vf. aufrecht und kann einen Gegenbeweis in den Unterss. SJOLLEMA's nicht finden, denn die vier von ihm benutzten Kartoffelsorten zeigten durchaus keine gleichmäſsige Schädigung. Auch aus dem auffallend gleichen Chlorgehalt der mit Chlor gedüngten Knollen kann geschlossen werden, daſs die Schädigung weit mehr durch die einzelnen Sorten als durch die reichliche Chlorzufuhr bedingt wird. Die Benutzung verschiedener Sorten erklärt auch die vom Vf. in geringerem Grade konstatierte ungünstige Wirkung der Kalirohsalze bei der Frühjahrsdüngung. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 379—86. 9/10. [Januar.] Jena. Landw. Vers.-Stat. u. Agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) MACH.

M. Gonnermann, *Beitrag zur Frage des Wertes der Melassefuttermittel.* Vf. tritt für eine ausgedehntere Anwendung der Torfmelasse ein, betont von neuem seine früheren Beobachtungen, daſs Ölsaatmelassegemische bei längerem Lagern bedeutende Nährstoffverluste erleiden können, und macht darauf aufmerksam, daſs besonders Trebermelassefutter unter ungünstigen Verhältnissen (bei nicht ganz trockenen Lagern) infolge der Anwesenheit lebender Hefen und zahlreicher Bakterien rasch in Zers. übergehen kann. Wie aus einem praktischen Fall hervorgeht, kann dies bis zum fast völligen Verschwinden des Zuckers und der N-haltigen Substanzen führen und zur B. von A., organischen SS. und gesundheitsschädlichen Zersetzungsprodd. Anlaſs geben. Vf. empfiehlt daher dringend, die Torfmehlmelasse, bei der derartige Zerss. nicht eintreten können, mehr als bisher zu verwenden und für den eigenen Bedarf die Herst. einer sehr zweckmäſsigen Futtermischung aus Torfmelasse u. Ölsaatmehl selbst vorzunehmen. (Milch-Ztg. **29**. 599. 22/9. Rostock.) MACH.

Protokoll *der Sitzung des Futtermittelausschusses.* 1. Bei Melassetorf genügt für die landwirtschaftliche Praxis die Feststellung der nach NEUBAUER zu bestimmenden Melassetrockensubstanz und des Zucker- und Wassergehalts, bei anderen Melassefuttermitteln sind auch N-haltige Stoffe, Fett und Natur des Melasseträgers zu bestimmen. Die Bestimmung des Rohrzuckers geschieht, wenn erforderlich, am besten nach CLERGET durch Polarisation vor u. nach der Inversion. Eventuell zugesetztes W. ist aus der Trockensubstanz der Melasse und des Melasseträgers unter Zurechnung des beiderseitigen mittleren Wassergehaltes zu berechnen. — 2. Die wertvolle Qualitätsprüfung der Futtermittel in feuchter Wärme und die Riechprobe sollen zu einheitlicheren Methoden ausgebildet werden. — 3. Bezüglich der mkr. Unters. sind Vereinbarungen zu erstreben, zu deren Anbahnung Beschlüsse gefaſst werden. — 4. Das Referat über den Handel mit Reismehl erscheint gesondert. — 5. Zum Verbandsbeschluſs soll erhoben werden, daſs unter „Raps“ ausschlieſslich Brassica Napus und B. Rapa zu verstehen ist. — 6. Das Vorhandensein bemerkenswerter Mengen von Spitzkleie u. „Weizenbärten“ in Weizenkleie ist als unzulässiger Zusatz zu betrachten. — 7. Die zur Ausarbeitung verteilten Monographien über Futtermittel sollen thunlichst beschleunigt, bezw. neu verteilt werden. — 8. Die Prüfung auf Sand und mineralische Beimengungen ist obligatorisch zu machen. (Landw. Vers.-Stat. **54**. 321—26. 9/10. [13/2.*] Berlin.) MACH.

Analytische Chemie.

F. Malméjac, *Über einen einfachen Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus verschiedenen Tiefen.* Der App. gestattet, W. aus 2—8 m Tiefe zu entnehmen. Er besteht aus einem Stab, an dem man von 20 zu 20 cm Einschnitte anbringt, am

Digitized by Google

Ende befindet sich eine Flasche von $^1/_2$—1 l Inhalt, welche mit einem Korkpfropfen verschlossen wird. Dieser trägt in der Mitte einen kleinen Haken und wird im Flaschenhals durch zwei übereinander gekreuzte Kautschukbänder festgehalten. Am Haken ist ein Bindfaden befestigt, der dazu bestimmt ist, durch leichtes Anziehen den Stopfen zu lüften, sobald man aus der gewünschten Tiefe die Wasserprobe schöpfen will. Ist das Gefäfs gefüllt, so läfst man den Bindfaden wieder locker; die Kautschukbänder drücken dann den Stopfen in den Flaschenhals zurück und bewirken so den Verschluſs der Flasche. Der Pfropfen muſs konisch sein, um leicht in den Flaschenhals hineingleiten zu können. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 271—72. 15/9. [7/8.].) PROSKAUER.

Heinrich Paweck, *Die Anwendung der Netzelektroden in der Elektroanalyse.* Der Vf. wahrt sich gegen CL. WINKLER und gegen F. W. KÜSTER die Priorität der Anwendung von Drahtnetzelektroden, insbesondere auch von Platindrahtnetzelektroden zur elektroanalytischen Abscheidung von Metallen. Die vom Vf. bevorzugte Scheibenform der Elektroden bietet den Vorteil, daſs die Elektrode, ohne an Wirksamkeit zu verlieren, leichter gemacht werden kann. Es werden Beleganalysen mitgeteilt für die vollständige Ausscheidung auch gröſserer Mengen Kupfer — bis 30 g — auf einer Netzscheibe von nur 9,3 g einschlieſslich Stiel. Zur Kupferausscheidung eignen sich aber auch Messingdrahtnetzscheiben sehr gut, wobei man als Anoden mit Vorteil Platindrahtnetz benutzt. Das Metall setzt sich auf dem Messingdrahtnetz in gut zusammenhängender Schicht rings um die einzelnen Netzdrähte an. Die Netzform begünstigt die Durchmischung des Elektrolyten durch die zwischen den Maschen des Netzes aufsteigenden Gasblasen. (Chem.-Ztg. **24**. 855—56. 6/10. Wien.) BODLÄNDER.

H. C. Sherman u. **Henry St. John Hyde**, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphomolybdänsäureanhydrid.* Vf. hat das Verf. von WOY (Chem.-Ztg. **21**. 441 u. 469; C. **97**. II. 66 u. 219) nachgeprüft u. findet, daſs eine zweimalige Fällung des Ammoniumphosphomolybdats nicht erforderlich ist, und daſs die Ggw. selbst beträchtlicher Mengen der gewöhnlichen SS. und Basen auf die Resultate ohne wesentlichen Einfluſs ist. Vf. giebt dann eine kaum wesentlich modifizierte Vorschrift für obiges Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 652—58. Oktober. [23/7.] Columbia-Univ. New-York.) RUFF.

F. A. Gooch und **Julia C. Morris**, *Die jodometrische Bestimmung von Arsensäure.* (Z. anorg. Ch. **25**. 227—35. — C. **1900**. II. 820.) RUFF.

E. W. Hilgard, *Freie arsenige Säure in Pariser Grün.* Die häufige Verunreinigung des *Pariser Grüns* mit freier *arseniger Säure* läfst sich meist schon mit dem Mikroskop erkennen, und es ist eine solche Unters. deshalb in erster Linie anzuraten. Zur vollständigen Extraktion der freien arsenigen S. ist es nötig, auf 1 g Pariser Grün mindestens 600—1000 ccm W. zu verwenden und 24 Stunden damit zu schütteln; dabei geht höchstens in das Filtrat eine Spur Cu — in maximo einen Fehler von 1% bedingend — während bei wiederholter Extraktion kein Cu mehr nachzuweisen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 690—93. Oktober. [30/6.] Univ. of California.) RUFF.

J. K. Haywood, *Die Analyse von arsenikhaltigen Insektenvertilgungsmitteln.* Vf. bemerkt zu seiner letzten Abhandlung, S. 781, betreffs der Löslichkeit der in *Pariser Grün* enthaltenen *arsenigen* S. in W., daſs bei der Extraktion derselben mit W. auch etwas Cu mit in Lsg. gehe, sei es daſs Pariser Grün darin etwas l. sei, sei es daſs dieses durch das Wasser zerlegt werde; dem entsprechend müsse die Menge des gelösten Cu bestimmt und die diesem entsprechende Menge arseniger S. von der Gesamtsäure in Abzug gebracht werden. (Siehe auch vorhergehendes Ref.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 705—6. Oktober.) RUFF.

Digitized by Google

Heinrich Göckel, *Kolben zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl.* Der Apparat (Fig. 42) ist eine Abänderung des bekannten CORLEIS'schen App. Rückflußkühler, Einfülltrichter und Luftzuführungsrohr sind in einem einzigen handlichen Glasteil vereinigt. Am unteren Ende des Kühlers befindet sich noch ein kleines, nur wenig gekrümmtes Glashäkchen, an welches ein Glasschiffchen mit der zu untersuchenden Eisenprobe angehängt werden kann, so daß das Lüften des App. bei der bisherigen Einfüllungsweise wegfällt. Der neue Kolben ist von der Thüringschen Glasinstrumentenfabrik von ALT, EBERHARDT & JÄGER in Ilmenau zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1034. 9/10.) WOY.

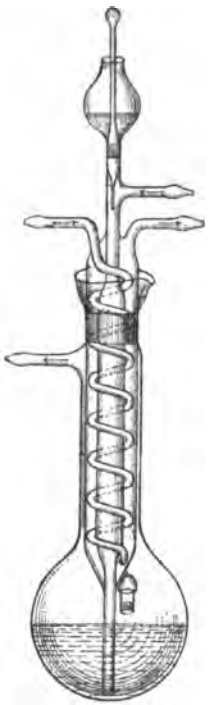


Fig. 42.

W. F. Hillebrand u. **H. N. Stokes**, *Der relative Wert der Mitscherlich'schen und der Fluorwasserstoffsäuremethode zur Bestimmung von Ferroeisen.* Nach dem Verf. von MITSCHERLICH zers. man das Mineral mit starker H_2SO_4 im zugeschmolzenen, luftfreien Rohr bei hoher Temperatur u. titriert danach das Ferrosalz mit Permanganat. Nach dem zweiten Verf. wird das Mineral mit einem Gemenge von verd. H_2SO_4 und *Fluorwasserstoffsäure* bei höchstens 100° aufgeschlossen. Beide Methoden gaben nicht immer gleiche, zum Teil erheblich verschiedene Resultate. Vff. führen dies auf einen kleinen, in fast allen eisenhaltigen Mineralien vorhandenen Gehalt an Sulfiden (Pyrit, Pyrhotit) zurück, und zeigen, daß in der That eine solche Verunreinigung bei dem MITSCHERLICH'schen Verf. beträchtliche Fehler herbeiführt, indem durch das vorhandene Ferrisalz der Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydiert wird, während bei dem zweiten Verf. die Ggw. von Sulfiden eine kaum wesentliche Abweichung von der Theorie bedingt. Also ist zur Aufschließung eisenhaltiger Mineralien zwecks Bestimmung des Eisenoxyduls nur die Fluorwasserstoffsäuremethode brauchbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 625—30. 27/7. [Oktober] 1900. Washington.) RUFF.

F. B. Carpenter, *Bestimmung von Pyrrhotin in Pyriten.* Wie in der Säureindustrie bekannt sein dürfte, macht die Gewinnung des Schwefels aus *Pyrrhotin*, der die *Pyrite* Amerikas fast stets begleitet, Schwierigkeiten, und ist dessen Bestimmung deshalb von Wichtigkeit. Die bisher übliche Trennung der beiden Mineralien geschah rein mechanisch mit Hilfe eines Magneten, der aus der Mischung den Pyrrhotin herauszieht. Einfach gelangt man, wie Vf. zeigt, zum gleichen Ziel, wenn man das zu untersuchende Mineral mit kochender, konz. HCl auszieht, da FeS_2 darin praktisch unl. ist, während Fe_7S_8 dadurch vollständig zers. wird. In wie weit die Ggw. anderer Sulfide u. sonstiger störender Faktoren zu berücksichtigen ist, ist das Original nachzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 634—37. Oktober. [1/8.] Virginia Carolina Chem. Co.) RUFF.

Ph. E. Browning und **J. B. Hartwell**, *Die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt durch die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf die Ferricyanide.* CLARKE gab (Am. J. Science, SILLIMAN **48**. 67) eine Methode an, wie Nickel von

Digitized by Google

Kobalt vermittelst der lösenden Einw. von Ammoniumhydroxyd auf die gefällten Ferricyanide getrennt werden kann. Die Vff. arbeiteten diese Methode weiter durch und gelangen zu folgender Vorschrift: Man löse nicht mehr als 0,1 g der Salze jener zwei Elemente in etwa 5 ccm W., füge einige Tropfen konz. Alaunlsg. hinzu, neutralisiere etwa vorhandene freie SS. mit Ammoniumhydroxyd u. säure mit Essigsäure schwach an. Zu dieser Lsg. füge man etwa 0,5 g Kaliumferricyanid und schüttle kräftig. Hierauf bringe man etwa 5 ccm starkes Ammoniumhydroxyd hinzu und filtriere. Das Filtrat, welches nicht rötlich aussehen soll, koche man mit einem erbsengroßen Stück Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Ein schwarzer Nd. oder, falls es sich um sehr geringe Mengen handelt, eine Dunkelfärbung zeigt alsdann die Ggw. von Ni an. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **10**. 316—17.) HAZARD.

S. W. Parr, *Ein neues volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Kupfers.* Vf. empfiehlt folgendes Verf., das genau, rasch und bequem ausführbar ist. Die nicht mehr als 1—2% freie S. enthaltende Cu-Lsg. wird mit 2 ccm einer 10%igen *Kaliumrhodanatlsg.* u. einigen Kubikzentimetern wss., schwefliger S. gefällt (ein großer Überschuß von Rhodanat löst einen Teil des Kupferrhodanürs wieder auf); nach völligem Absetzen des Rhodanürs auf dem Wasserbade wird dieses durch ein starkes Asbestfilter, abfiltriert, gut gewaschen, dann mit samt dem Asbest in das Becherglas zurückgebracht u. mit 2 oder 3 ccm 10%iger Natronlauge wieder auf 60—70° erwärmt. Nach einigen Minuten setzt man so lange Normalpermanganat zu, bis alles Cu_2O in CuO übergeführt ist, was man daran erkennt, daß nunmehr die Rk. mit dem Rhodanat einsetzt, wobei grünes Manganat gebildet wird, nach den Gleichungen:

1. $8CuOH + K_2Mn_2O_8 + 8H_2O = 2KOH + 8Cu(OH)_2 + Mn_2(OH)_6$
2. $4K_2Mn_2O_8 + NaCNS + 10NaOH = 4K_2MnO_4 + 4Na_2MnO_4 + NaCNO + Na_2SO_4 + 5H_2O$.

Ist dieser Punkt erreicht, so setzt man langsam verd. H_2SO_4 zu, bis die Lsg. klar geworden, und titriert dann bei 60—70° weiter mit Permanganat bis zum Eintritt der Rotfärbung. Die Gesamtmenge des verbrauchten Permanganats ist nach diesem Verf. eine sehr hohe; sie entspricht der Gleichung:

$$10CuCNS + 7K_2Mn_2O_8 + 21H_2SO_4 = 7K_2SO_4 + 14MnSO_4 + 10HCN + 10CuSO_4 + 16H_2O$$

und bedingt die Genauigkeit des Verfahrens.

Die Entfernung anderer Metalle ist nicht nötig. Die mitgeteilten Resultate sind gut. — Wesentlich ist, daß in nicht zu großer Verdünnung mit Permanganat titriert wird, da sonst leicht zu kleine Werte gefunden werden. Durch stärkeres Ansäuern oder höhere Temperatur läßt sich jedoch dieser Fehler teilweise wieder aufheben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 685—89. Oktober. [13/8.] Univ. of Illinois.) RUFF.

W. P. H. van den Driessen Mareeuw, *Einige Reaktionen auf Farbstoffe.* Vf. giebt eine Tabelle über das Verhalten der Farbstoffe verschiedener Früchte gegenüber einigen Reagenzien. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 268—71. September.) MUHLERT.

F. Barnstein, *Eiweißbestimmung.* Das von RITTHAUSEN vorgeschlagene Verf. (Neutralisation von Kupfersulfat mit Natronlauge) wird in folgender Weise modifiziert: Man kocht 1—2 g der Substanz mit 50 ccm W. oder erhitzt, wenn Stärkemehl vorhanden, 10 Minuten im Wasserbade, giebt 25 ccm Kupfersulfatlsg. (60 g im Liter) und unter Umrühren 25 ccm Natronlauge (12,5 g im Liter) hinzu und bestimmt im abfiltrierten, mit warmem Wasser gewaschenen Niederschlag den N-Gehalt. Gegenüber der STUTZER'schen Methode kommen hier leicht herstellbare u. haltbare Lsgg. zur Anwendung, der Zusatz von Alaunlsg. bei viel Kaliumphosphat ist ent.

Digitized by Google

behrlich, und die gut absitzenden Ndd. lassen sich besser filtrieren und auswaschen. Die nach diesem und dem STUTZER'schen Verf. ausgeführten Bestimmungen zeigen in Futtermitteln sehr gute Übereinstimmung, im allgemeinen werden geringe Mengen mehr (im Mittel 0,016% N) gefunden, als nach STUTZER, wohl deshalb, weil durch das zunächst in Lsg. befindliche Fällungsmittel eine innigere Berührung mit dem Material erreicht wird. Gröfsere und regelmäfsige Differenzen traten bei solchen Substanzen auf, die Alkaloide oder basische N-Verbb. enthielten (bis zu 0,2% N). Vf. berichtet über eine Reihe von Unterss., die zur Aufklärung dieser Erscheinung angestellt wurden, deren weitere Verfolgung indessen aufgegeben wurde, da bei gewöhnlichen Futtermitteln solche Substanzen nicht in Betracht kommen. Verss., die Methode zur Ausfällung von Peptonen zu verwenden, ergaben, dafs mit Magensaft in Lsg. gebrachtes Pflanzen- und Hühnereiweifs nicht völlig ausgefällt wurde, doch wurde wesentlich mehr gefunden wie nach STUTZER. (Landw. Vers.-Stat. **54**. 327 bis 336. 9/10. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

V. Delfino und **M. Miranda**, *Über ein Verfahren zur Bestimmung von Essigsäure.* Man kocht die Essiglsg. mit einem Überschufs von Eisenchlorid und erhitzt. Das entstandene Eisenacetat zerfällt in Essigsäure und Eisenhydroxyd, letzteres geht in Anhydrid über u. setzt sich dabei fest an den Gefäfswänden an. Man l. es mit warmer konz. Schwefelsäure, verd., reduziert das Eisenoxydsulfat h. mit Hilfe eines Silberstreifens, fällt das Silber mit Salzsäure, filtriert und bestimmt im Filtrat das Eisen volumetrisch nach bekannten Methoden. (Mon. scient. [4] **14**. II. 696. Oktober.) MUHLERT.

Joseph F. Geisler, *Die Bestimmung von Fett in versüfster kondensierter Milch.* Die Mitteilung von F. S. HYDE betreffs der Analyse *kondensierter*, mit *Rohrzucker versetzter Milch* und die dort mitgeteilten Resultate, welche mit der gewöhnlichen Zus. von kondensierter Milch ganz und gar nicht übereinstimmen (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 439; C. **99**. II. 150), veranlassen Vf., seine Erfahrungen betreffs der dort benutzten ADAM'schen Fettbestimmungsmethode (Extraktion von Papierschnitzeln, die mit der Milch getränkt und getrocknet werden, mit Ä. oder PAe.) zu veröffentlichen. Danach dürfen für einen Filtrierpapierstreifen von 22 × 2,5 Zoll (fettfrei) nicht 2 g, sondern nur 1 g kondensierte Milch verwendet werden, bei 4—5stündiger Extraktion, da anderenfalls der in der Milch enthaltene Rohrzucker einen Teil des Fettes zurückhält, das erst nach nochmaliger Behandlung mit Wasser, Trocknen und erneuter Extraktion gewonnen werden kann. Die Asbeströhrenmethode giebt nur bei gleichseitiger Extraktion mit W. annehmbare Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 637—45. Oktober. [6/8.].) RUFF.

C. A. Crampton, *Die Brown-Taylor-Richard'sche Methode zur mikroskopischen Identifikation der Butter.* Zu dem Artikel von J. A. HUMMEL (S. 402) über „BROWN u. TAYLOR's offizielle Methode" bemerkt Vf., dafs diese Methode, wie oben genannt, zu bezeichnen ist, da RICHARD's das Hauptverdienst für deren Verwendbarkeit zukommt; im weiteren betont Vf. nochmals deren grofse Vorteile und einfache Handhabung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 703—5. Oktober. Washington.) RUFF.

R. E. Divine, *Verfahren zur Bestimmung von freiem Alkali in Seifen.* Vf. benutzt drei Normallösungen: 1. $^1/_{10}$ n. Salzsäure (zur Einstellung von 2.). 2. $^1/_{10}$ n. alkoh. Kalilauge. 3. $^1/_{10}$ n. Stearinsäure in Alkohol. 2. und 3. sind mit Phenolphtaleïn als Indikator aufeinander eingestellt. 2 g *Seife* werden in 50 ccm A. gelöst, mit überschüssiger $^1/_{10}$ n. Stearinsäure 30 Min. gekocht, alsdann wird der Säureüberschufs zurücktitriert. So ermittelt man das Gesamtalkali. Zur Bestimmung des vorhandenen *Ätzalkalis* werden 2 g Seife in 50 ccm A. am Wasserbad gelöst, mit der annähernd berechneten Menge einer 10%igen Bariumchloridlösung gefällt und

Digitized by Google

mit $^1/_{10}$ n. Stearinsäure langsam und unter beständigem Schütteln mit Phenolphtaleïn als Indikator auf farblos titriert. Die Differenz Gesamtalkali-Ätzalkali ergiebt die Carbonatmenge. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 693—95. Oktober. [24/7.] Buffalo.) RUFF.

Technische Chemie.

H. Mennicke, *Beiträge zum Verhalten der Petroleumabfallschwefelsäure und ihre Verwendung in der Superphosphatfabrikation.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der neueren Arbeiten und Patente über Abfallschwefelsäure der Mineralölfabrikation. Die Schwefelsäure bindet bekanntlich beim Waschprozeſs basische Körper (Pyridinbasen) zu Salzen, ungesättigte aromatische und terpenartige Kohlenwasserstoffe zu Säureäthern, Sulfosalzen; sie entfernt weiter asphaltartige Stoffe und bewirkt Polymerisations-, Oxydations- und Reduktionsvorgänge, wie der Geruch nach schwefliger S. beweist. Sie ist demnach eine Lsg. von verschiedenen KW-stoffen, Sulfonen, Sulfosäuren, asphalt- und bitumenartigen Stoffen und Stickstoffbasen. Die Abfallsäure hält diese Körper nur in hoher Konzentration gelöst. Die Teermassen scheiden sich bei einer Verdünnung von 1 : 3 nicht ganz, fast völlig bei einer solchen von 1 : 10 ab. Beim Verdünnen tritt unter starker Schwefelabscheidung der widerliche Geruch nach Isonitril auf, später ein angenehmer aromatischer Geruch nach Pfefferminze und Thymian. Die Abfallsäure krystallisiert trotz ihrer Verdünnung auf ca. 55° Bé bei längerer Abkühlung bei 0—4° C., F. meist gegen 8°.

Versetzt man die unverdünnte Abfallsäure nach und nach mit gelöschtem Kalk, so entweichen zuerst schwere, weiſse, giftig wirkende Dämpfe, nahe dem Neutralisationspunkt erhält man dann ganz plötzlich eine schwarze, asphaltartige M., die, mit W. und überschüssigem Kalk versetzt, gelbrote Dämpfe und einen schönen tiefschwarzen, pechartigen Brei giebt. Ähnliche Verhältnisse traten bei der Verwendung der ungereinigten Abfallsäure zum Aufschlieſsen von Phosphaten, die viel Kreide und Gips enthalten, auf. Beim Aufschlieſsen in offenen Gruben ist die Wirkung der Dämpfe für die Vegetation sehr nachteilig. Das mit ungereinigter S. aufgeschlossene Phosphat wird rot, schmierig, hat intensiven Teergeruch, hatte aber bei einem Düngungsversuch keine nachteiligen Wirkungen auf die Kulturpflanzen gezeigt. Die Verwendung der gereinigten Abfallsäure zur Superphosphatfabrikation dürfte unbedenklich sein. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1031—34. 9/10.) WOY.

M. Gary, *Einwirkung von Pferdejauche auf Portlandcement.* Man neigt der Ansicht zu, daſs Fäkalien sehr schädlich auf Cementmörtel und Cementbeton einwirken. Diese Annahme haben Verss. nicht bestätigt, die im Anschluſs an andere gröſsere Versuchsreihen in der Kgl. techn. Vers.-Anstalt ausgeführt wurden. Vergleichende Prüfungen mit Cementen des Handels gegenüber W. und Pferdejauche zeigten nämlich, daſs nur die aus Puzzolancement gefertigten Körper, namentlich in den ersten Stadien der Erhärtung, stark schwankende Werte hinsichtlich ihrer Druckfestigkeit lieferten, welche auf Beeinflussung des Körpergefüges durch die Jauche schlieſsen lieſsen. Die Erhärtung des Betons in Leitungsw. und Pferdejauche zeigte sich fast gleichmäſsig fortgeschritten; die letztere hatte selbst nach 3 Jahren keinen schädigenden Einfluſs ausgeübt. Portlandcementbeton, in dichter Mischung, sorgfältig hergestellt, kann also unbedenklich für den Bodenbelag von Pferdeställen Verwendung finden. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berl. **18**. 129—33. 12/10.) PROSKAUER.

H. Burchartz, *Über den Einfluſs von Si-Stoffzusatz auf das Abbinden von Portlandcement.* Mörtel, der 20% Si-Stoff enthielt, erwärmte sich nach dem Anmachen mit W. beim Mischen so stark und band so schnell ab, daſs er sich kaum in die Formen schlagen lieſs. Diese Beobachtung veranlaſste, Verss. mit Zuschlägen

Digitized by Google

von Si-Stoff anzustellen, welche ergaben, daſs in allen Fällen durch derartige Zusätze eine deutliche Veränderung der Abbindezeit, und zwar eine mit der Höhe des Zusatzes lebhaft fortschreitende Verkürzung des Abbindevorganges bewirkt wurde, die bei einzelnen Cementen so weit führte, daſs sie sich in normaler Steife nicht mehr verarbeiten lieſsen. Mit dieser Abnahme ging eine mehr oder minder starke Wärmeerhöhung beim Abbinden Hand in Hand. Den gröſsten Einfluſs auf die Verzögerung des Abbindens scheint ein Zusatz von 5—10% und auf die Beschleunigung ein solcher von 20% hervorzurufen. Der Erhärtungsanfang wird anscheinend in geringerem Grade durch den Si-Stoff beeinfluſst. In der Hand des Kundigen ist der Si-Stoff vielleicht ein Mittel, die Abbindezeit des Cementes für den jeweiligen Verwendungszweck nach Belieben zu regeln, wie dies bereits durch einen bestimmten Gipszusatz zum Cement zur Verzögerung des Abbindens geschieht. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**. 143—47. 12/10.) PROSKAUER.

H. Claassen, *Anwendung des überhitzten Dampfes in den Rübenzuckerfabriken.* Die von mehreren Seiten empfohlene Überhitzung des Dampfes ist nach Vf. für Heizzwecke nicht vorteilhaft. Bei den Verss., die Vf. zur Konstatierung der Gröſse der Wärmeübertragung an einem hierzu eingerichteten wägbaren kleinen Verdampfapp. mit überhitztem (durch Überströmung ohne Abkühlung) und mit gesättigtem Dampf (Abkühlungsvorrichtung hinter dem Drosselventil) anstellte, ergab sich, daſs der Übergangskoeffizient sich schon bei geringer (1° C.), sehr wesentlich aber bei stärkerer Überhitzung (4°; bis auf die Hälfte) erniedrigte. Die ebenfalls empfohlene Mischung von überhitztem u. nassem Dampf bewirkt nur eine Verdampfung des in letzterem fein verteilten Wassers, kommt demnach auf eine erneute Dampferzeugung heraus, so daſs es sich schlieſslich um die Frage der Heizflächenausnutzung handelt, und diese wird vorteilhafter in Dampfkesseln erreicht. Für die Rohrzuckerfabriken dürfte demnach die Aufstellung eines weiteren Dampfkessels zur Ausnutzung der Abzugsgase in den meisten Fällen praktischer sein. Da auch die Überhitzung, die beim Überströmen hochgespannten Dampfes in den Heizraum von mit direktem Dampf geheizten Koch- und Verdampfapparate entstehen kann, die Leistung der letzteren stark herabsetzen würde, empfiehlt Vf., den hochgespannten Dampf beim Einströmen noch eine Arbeit verrichten zu lassen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 807—13. September.) MACH.

J. Weisberg, *Neue Untersuchung über die Löslichkeit des Kalks in zuckerhaltigen Flüssigkeiten.* Zur Vervollständigung der früheren Mitteilung (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 773; C. **99**. II. 641) hat Vf. die Löslichkeit von gepulvertem Calciumoxyd, Calciumoxydhydrat u. Kalkmilch in zuckerhaltigen Lsgg. ermittelt, indem die Lsgg. mit fast identischen Mengen Kalk unter den drei verschiedenen Formen versetzt wurden. Die Resultate der bei 15—16° vorgenommenen Bestimmungen, welche in einer Tabelle zusammengestellt sind, gestatten folgende Schlufsfolgerungen: 1. Die Löslichkeit des Kalks in den drei Formen ist gröſser, als bisher angegeben wurde. — 2. Unter denselben Versuchsbedingungen ist Calciumoxyd am leichtesten löslich, dann folgt das Calciumoxydhydrat u. dann die Kalkmilch. Die Löslichkeit des Calciumoxyds in Zuckerlsgg. mittlerer Konzentrationen beträgt ungefähr 28 Tle. CaO auf 100 Tle. Zucker in Lsg. Diese Löslichkeit ist aber nicht die oberste Grenze, es wurden Löslichkeiten bis zu 30,5 Tln. gefunden. In den vom Vf. aufgestellten Tabellen sind diese höheren Zahlen nicht enthalten, weil Vf. nur beständige Zuckerkalklsgg. in Betracht gezogen hat, d. h. Lsgg., welche auch bei Erniedrigung der Temperatur klar bleiben. Zuckerkalklsgg., welche 28—30 Tle. CaO auf 100 Tle. Zucker (bei einem Gehalt von 10—16% Zucker in der Lsg.) bei 16° C. aufweisen, bleiben bei Erniedrigung der Temperatur nicht immer klar, sondern scheiden einen Nd. aus.

Digitized by Google

Beim Erhitzen der Zuckerkalklsgg. bildet sich ein Nd., die Lsgg. werden je nach der Konzentration gelatinös, aber der Nd. löst sich beim Abkühlen wieder vollständig klar auf. Von zwei gleichzeitig erhitzten Zuckerkalklsgg. trübt sich die mit CaO versetzte zuerst, während die mit Calciumoxydhydrat oder Kalkmilch versetzte Lsg. später trübe wird. Lsgg. mittlerer Konzentration (10—16% Zucker u. 27—28 Tle. Kalk auf 100 Tle. Zucker) bilden beim Erhitzen eine dicke Paste, so daſs das Glas ohne Substanzverlust umgekehrt werden kann (vgl. von Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 763).

Vf. bestimmte ferner die Löslichkeit des CaO in Zuckerlsgg. bei 30, 50, 70 und 100°. Die erhaltenen Zahlen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist die Löslichkeit des Kalks selbst bei 80—90° noch ziemlich bedeutend, jedenfalls gröſser als die von Lamy (La sucrerie indigène et coloniale **11**. 234—37; von Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 650) angegebene Löslichkeit. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 740—45. 5/10.) Hesse.

E. Streiff, *Über die Zusammensetzung der Phonographen- und Graphophoncylinder*. Die Phonographencylinder, welche in ziemlich ausgedehntem Maſse in Frankreich fabriziert werden, bestehen aus Gemengen saurer stearinsaurer Salze, welche durch Schmelzen von Stearinsäure mit Carbonaten oder Oxyden der betreffenden Metalle erhalten werden. Für Reproduktion gesprochener oder gesungener Worte eignet sich z. B. ein Gemenge von der Zus. $(C_{18}H_{35}O_2)_2Zn + 2[(C_{18}H_{35}O_2)_2HNa]$. Hauptbedingung für Brauchbarkeit derartiger Massen ist, daſs sie die richtige Härte und eine glasartige, nicht körnige Struktur besitzen. Die verwendete Stearinsäure soll einen F. von ca. 70° besitzen. (Mon. scient. [4] **14**. II. 667—68. Oktober.) Muhlert.

F. Pollak, *Die substantiven Schwefelfarbstoffe*. Nachdem vor 7 Jahren zuerst Vidal mit seinem ersten Patente für die Darst. substantiver Schwefelfarbstoffe hervortrat, sind eine groſse Anzahl Patente zur Darst. ähnlicher Farbstoffe genommen worden und mehrere derartiger Farbstoffe haben in der Färberei wegen ihrer vorzüglichen Echtheitseigenschaften steigende Verbreitung gefunden. Vf. klassifiziert die Patente folgendermaſsen.

I. Farbstoffe aus einfachen Benzol- und Naphtalinderivaten. Es werden die verschiedenartigsten Oxy-, Amido-, Nitro- und Sulfoderivate der Benzol- und Naphtalinreihe mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmolzen mit oder ohne Anwesenheit von Ammoniak. Das wichtigste Patent dieser Gruppe ist DRP. 85 330, nach welchem im Groſsen gearbeitet wird, und welches die Darst. von Farbstoffen durch Verschmelzen von p-Phenylendiamin und p-Amidophenol mit $S + Na_2S$ zum Gegenstande hat. Das Vidalschwarz bedarf einer Nachoxydation (z. B. mit Bichromat), um ein tiefes Schwarz zu geben. Wertvoll sind auch die Farbstoffe, welche die Badische Anilin- u. Sodafabrik aus 1,5- u. 1,8-Dinitronaphtalin erhielt (DRP. 84 989, 85 328, 88 847).

II. Schwefelfarben aus Diphenylaminderivaten. Diese Gruppe enthält das bisher anscheinend wertvollste Schwarz unter den Schwefelfarbstoffen, nämlich das Immedialschwarz von Casella. Dasselbe entsteht mittels der Schwefelschmelze aus dem Oxydinitrodiphenylamin, welches durch Einw. von Dinitrochlorbenzol auf p-Amidophenol erhalten wird (DRP. 103 861 u. 104 283). Es giebt direkt ein schönes tiefes Schwarz. Durch Oxydation mit H_2O_2 oder einfacher durch Dämpfen unter Luftzutritt giebt es ein schönes Indigoblau. Das Katigenschwarz von Bayer scheint aus dem Einwirkungsprod. von Dinitrochlorbenzol auf o-Amidosalicylsäure mittels Schwefelschmelze gewonnen zu werden (DRP. 112 181).

III. Farbstoffe aus Anthrachinonderivaten, z. B. das Anthrachinonschwarz aus Dinitroanthrachinon.

IV. Claytonschwarz, erhalten durch Einw. Thiosulfaten auf p-Nitrosophenol.

Digitized by Google

V. Chlorschwefelverfahren. Bei Einw. von SCl_2 und S_2Cl_2 auf p-Amidophenole entstehen basische blauschwarze Farbstoffe (CASELLA, DRP. 103 646). (Österr. Chemiker-Ztg. 3. 465—70. Oktober. Wien.) MUHLERT.

Julius Ephraim, *Die Industrie der Phosphorzündhölzer.* Vf. bespricht die Lage der Weifsphosphorzündholzfabrikation und die Vorschläge, welche bisher für Ersatz des Phosphors gemacht worden sind, um ein an beliebiger Reibfläche entzündliches Streichholz herzustellen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 976—79. 25/9.) WOY.

R. Baur, *Über die Theorie der Gasglühstrümpfe.* Die hohe Leuchtkraft des AUER'schen Thorcerkörpers hat längere Diskussionen in der wissenschaftlichen Welt hervorgerufen. Es hat sich gezeigt, dafs die Bunsenflamme eine höhere Temperatur hat, als man bisher angenommen hat, bis 1725° C. in der heifsen Zone. BUNTE hat dann weiter gezeigt, dafs dem Thorcerkörper kein besonderes Strahlungsvermögen zukommt, er nicht „luminisiert", sondern gleichviel Licht aussendet, wie auf die gleiche Temperatur erhitzte Magnesia. LE CHATELIER und BOUDOUARD haben erwiesen, dafs auch die Theorie von KILLING u. BUNTE irrig sei, nach welcher gewisse Körper, darunter Cer, Uran, Chrom oder Metalle der Platin- u. Osmiumgruppe katalytisch wirksam seien und an dem im Thorskelett fein eingestreuten Cerdioxydpartikelchen eine sehr plötzliche Vereinigung der Flammengase einträte. Erstere haben nämlich gezeigt, dafs der Thorcerkörper, in verbrannten Verbrennungsgasen erhitzt, ebenso leuchtet, wie in der Bunsenflamme. Nach den Experimenten der gleichen Forscher scheint der Grund der erhöhten Leuchtkraft darin zu liegen, dafs die Strahlungsintensität beim Thorcerkörper von Blau nach Rot abnimmt, was sich vermutlich in das Infrarot fortsetzt. Infolge dessen verliert der Körper durch die Strahlung nur sehr wenig, wie er thatsächlich 300° heifser wird, als unter den gleichen Umständen ein im KIRCHHOFF'schen Sinne schwarzer Körper, wie das magnetische Eisenoxyd. Vielleicht liegt schliefslich beim Thorcerkörper ein Fall der „festen Lsg." vor, Optimum nach DROSSBACH von 0,9% CeO_2, da die Strahlungskurve des Thorcerkörpers so sehr von derjenigen abweicht, welche sich nach der Mischungsregel nach den Strahlungskurven der Komponenten ergeben würden. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1055—57. 16/10.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Brenn- u. Leuchtstoffe. **Wilhelm Böhm**, Berlin, *Verfahren zum Anregen von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse.* Zum Zweck der Anregung werden die Glühkörper mit stromleitenden Fll., wie SS., Alkalien, Salzlsgg. u. dgl. benetzt oder mit entsprechenden festen Stoffen bestrichen. Hierbei können diese Stoffe derart gewählt werden, dafs ihre Rückstände zur Regenerierung des Glühkörpers geeignet sind. (Patentbl. **21**. 1188. DRP. 113 743. 26/2. 99.)

John Bilbie, London, und **Henri Drivet**, Buildings Holborn, Grafsch. London, *Verfahren zur Behandlung von Calciumcarbid.* Das Carbid wird zuerst mit einem riechenden Öl, wie Citronelle- oder Eucalyptusöl, dann mit Petroleum und zuletzt wieder mit jenem Öl besprengt. Durch diese Behandlung wird das Carbid gegen die Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig, zugleich ist sein unangenehmer Geruch vermindert. (Patentbl. **21**. 1222. DRP. 113 815. 9/11. 98.)

Eugen Nowak, Berlin, *Verfahren zur Herstellung fester Zündkörper für Gasselbstzünder.* Die bekannten Meerschaumpillen werden vor der Imprägnierung mit Platinchlorid, um sie gegen letzteres unangreifbar u. um sie poröser zu machen, durch Kochen mit S. ausgelaugt, darauf nach einander mit W., A., Ä. gewaschen, getrocknet und schwach geglüht. (Patentbl. **21**. 1181. DRP. 113 861. 30/6. 99.)

Digitized by Google

Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Preßlingen oder Würfeln aus Carbid.* Die Erfindung bezweckt, den bei der Carbidzerkleinerung abfallenden Grus in regelmäßige Stücke zu formen. Dies wird dadurch erreicht, daß man den Grus mit Kohlenstaub oder Kieselguhr und mit Teer, Fett, Harz oder Asphalt zusammenmischt und die daraus geformten Preßlinge im Muffelofen erhitzt. Diese Carbidstangen zersetzten sich mit W. gut und ohne Blasen- oder Schaumbildung. (Patentbl. **21**. 1222. DRP. 113 865. 11/1. 1900.)

Seifen. **Oskar Seeber**, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung von Salmiakseife.* Bisher konnte man Seifen mit einem bedeutenden Salmiakgehalt deshalb nicht herstellen, weil das Ammoniak wegen seiner Flüchtigkeit u. die Ammoniaksalze wegen ihrer Zersetzbarkeit infolge der alkal. Einw. der Seifen denselben schlecht einzuverleiben waren. Dagegen läßt sich Chlorammonium mit sauren Seifen ohne Zers. verbinden. Auf dieser Eigenschaft beruht nun das neue Verf. Zur Ausführung desselben fügt man zu einer sauren Seife, die man durch teilweise Verseifung einer Fettsäure dargestellt hat, während sie noch flüssig h. ist, 100—150 Tle. Chlorammonium, dem man durch vorheriges Erwärmen den größten Teil seines Wassergehaltes entzogen hat. Nach dem Erkalten wird diese Seife in feine Späne verwandelt und der auf gewöhnlichem Wege hergestellten Seife beigemengt. Diese Seife hat dann die Eigenschaft, wenn sie beim Gebrauch in W. gelöst wird, Ammoniak zu entwickeln. (Patentbl. **21**. 1191. DRP. 113 895. 13/10. 99.)

Gespinnstfasern. **La Société Générale pour la Fabrication des matières Plastiques**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen.* Das Verf. besteht darin, daß man beständig in mit Ammoniak gesättigter Luft arbeitet, wodurch die Abnahme der als Lösungsmittel dienenden ammoniakalischen Kupferoxydlsg. an Ammoniak und folglich ihre Zers. vermieden wird, u. daß man gleichzeitig die mit Ammoniak geschwängerte Luft auf das zur Anreicherung des Lösungsmittels dienende Kupfer und auf die Cellulose einwirken läßt. (Patentbl. **21**. 1222. DRP. 113 208. 15/7. 99.)

Chr. Knab, Münchberg, Bayern, *Verfahren zur Veredelung der Jutefaser.* Ungesponnene, gesponnene oder verwebte Jutefasern werden in einer 30- bis 35-grädigen Ätzkali- oder Ätznatronlauge in möglichst kurzer Flotte bei einer Temperatur von 50—75° eine Zeitlang behandelt (gut durchgequetscht) und etwa eine Stunde darin stehen gelassen, hierauf ausgeschleudert u. in verschlossenen Behältern oder Säcken einer Temperatur von 40—50° ca. 24 Stdn. lang ausgesetzt, wodurch der anhaftende Pflanzenleim gänzlich zur Lsg. gebracht wird. Hierauf werden die so behandelten Fasern mit W. ausgelaugt, ausgeschleudert u. durch ein konz. Emulsionsbad, welches aus einer mit etwas W. verd. Mischung von Baumöl u. Kalilauge besteht, genommen, leicht ausgewunden und wiederholt bei etwa 75° 24 Stdn. stehen gelassen, hernach kurze Zeit ausgekocht, geschleudert und getrocknet. (Patentbl. **21**. 1222. DRP. 113 637. 24/5. 99.)

William Porter Dreaper, Braintree, und **Harry Kneebone Tompkins**, West Dulwich, England, *Verfahren zur Herstellung von Gewebefasern aus Cellulose, welche als Ersatz für Seide dienen sollen.* Cellulose wird in einer basischen Zinksalzlösung, zweckmäßig unter Zusatz eines Erdalkalimetallsalzes u. etwa unter Zusatz eines die Wasserdichtigkeit bewirkenden Agens, z. B. Gelatine, die dann durch Formaldehyd unl. gemacht wird, aufgelöst und diese Lsg. darauf durch feine Öffnungen in eine Fällflüssigkeit eingetrieben. Die hierdurch gebildeten Fäden werden aufgewunden u. unter erheblicher Streckung getrocknet. (Patentbl. **21**. 1223. DRP. 113 786. 3/5. 98.)

Reproduktion. **Julius Wezel**, Leipzig, *Verfahren, um Zinkplatten mit einer Schicht aus künstlicher Lithographiesteinmasse zu überziehen.* Gereinigte u. gekörnte

Digitized by Google

Zinkplatten werden zuerst durch Einlegen in doppelkohlensaures Kalium mit einer Schicht von basisch kohlensaurem Zinkoxyd überzogen. Dann wird eine durch Auflösen von Kalk und Aluminium in Salzsäure und Schwefelsäure, darauf folgendes Eintrocknen und Pulvern erhaltene künstliche Steinmasse, in verd. Sodalsg. verteilt, mit einem Zerstäuber aufgespritzt. (Patentbl. **21**. 1241. DRP. 113 394. 3/12. 98.)

Nahrungsmittel. **Alphonse Denaeyer**, Brüssel, *Verf. zur Bereitung von milchhaltigen Kakao- u. Schokoladenpräparaten.* Ein Gemisch von Milch u. Zucker wird an freier Luft bis zur Cremekonsistenz eingedickt u. der h. M. pulverförmiger, entfetteter oder nicht entfetteter Kakao zugesetzt. Die erhaltene Mischung wird hierauf in dünnen Schichten ausgebreitet, der Einwirkung einer Temperatur von 80—100° im luftverdünnten Raum ausgesetzt und schliefslich in letzterem bei niedriger, bezw. gewöhnlicher Temperatur vollständig getrocknet. (Patentbl. **21**. 1252. DRP. 112 220. 4/2. 99.)

Joh. Leonh. Seyboth, München, *Verfahren, abgekühltes Fleisch, insbesondere auf dem Transport, kalt zu halten und zu konservieren.* Die das kalte Fleisch enthaltenden Behälter oder Teile des Transportwagens werden mit gefrorenem, bezw. auf tiefe Temperaturen abgekühltem Blut oder in Stücke geschnittenem Fett umgeben, wobei man bei der Ventilation zweckmäfsig die im Transportwagen befindliche Luft über diese Kühlmittel streichen läfst. (Patentbl. **21**. 1251. DRP. 112 417. 24/2. 99.)

Friedrich Wendel, Schöningen i. Br., *Als Regenerativ- oder Dauererhitzer verwendbarer Sterilisierapparat für Flüssigkeiten.* Der App. besteht nach Art der bereits bekannten Milcherhitzer aus zwei konzentrischen Cylindern und einem zwischengeschalteten Rührwerk. Diese Teile sind teils am Deckel und teils am Boden des App. angebracht und können zwecks Freilegung und Reinigung der Innenräume aus einander gezogen werden. Besonders gekennzeichnet wird der App. durch zwei gegen einander auswechselbare Cylinderböden, welche mit dem einmal aus wärmeleitenden, das andere Mal aus wärmenichtleitenden Material hergestellten Innencylinder verbunden sind. Der erste Cylinderboden mit dem aus wärmeleitendem Material hergestellten Innencylinder kommt für das schneller arbeitende Regenerativsystem zur Verwendung, wenn die zu sterilisierende Fl. Bakterien enthält, welche schon bei Erreichung eines bestimmten Hitzegrades abgetötet werden. Dagegen kommt der zweite Cylinder mit dem aus wärmenichtleitendem Material bestehenden Innencylinder für das langsamer arbeitende Dauersystem zur Verwendung, wenn die Fl. Keime enthält, zu deren Abtötung dieselbe längere Zeit einem bestimmten Hitzegrad unterworfen werden mufs. Diese Umwandlungsfähigkeit des App. erspart den Molkereien die Anschaffung von zwei vollständigen Apparaten, einen Regenerativ- und einen Dauererhitzer; es genügt vielmehr, wenn der den Innencylinder tragende Verschlufsdeckel in zwei Exemplaren vorhanden ist. (Patentbl. **21**. 1231. DRP. 112 547. 10/5. 98.)

Friedrich Wendel, Schöningen i. Braunschweig, *Regenerativmilcherhitzer.* Die beiden in der Patentschr. 112 547 (vgl. vorstehend) beschriebenen Milcherhitzerformen, welche der Erfindung zu Grunde liegen, sind so ausgeführt, dafs deren ganzer Innenraum beim Betrieb mit Milch angefüllt ist, indem die darin befindliche Luft vorher sorgfältig entfernt wird. Um nun eine reichlichere Wärmeabgabe zu ermöglichen, wird einem solchen mit Milch gefüllten App. während des Betriebes Luft zugeführt. Diese verdrängt nach und nach die Milch aus der Regenerativtrommel u. nötigt sie, in dünner Schicht an der Trommelwandung herabzurieseln, was eine bedeutend stärkere Abkühlung zur Folge hat. Da nun aber die Milch bis über den Siedepunkt erhitzt wird, so mufs, um ein Kochen zu vermeiden, im Inneren des App. ein Überdruck hergestellt werden, was durch die die Milch zuführende Pumpe einerseits und ein Belastungsventil an der Milchaustrittsöffnung andererseits geschieht. Während diese Einrichtung bei totaler Milchfüllung vollständig genügt, erweist sie sich bei teilweiser Luftfüllung als unzureichend, da infolge der Elastizität der Luft bei ge-

Digitized by Google

ringen Temperaturschwankungen der Austritt der Milch stoßweise erfolgt, wobei immer etwas Luft mit austritt, so daß die Luftfüllung allmählich wieder verschwindet. Um die Luftmenge im App. konstant zu erhalten und einen kontinuierlichen Milchaustritt zu erzielen, muß derselbe unabhängig von dem inneren Überdruck gemacht und ein Entweichen von Luft vollständig verhindert werden. Dies wird erreicht durch Anordnung eines Schwimmerventiles an der Milchableitung, welches nach Art der Kondenstöpfe der Fl. freien Abzug gewährt, der Luft aber denselben vollständig sperrt. Um ferner die Abkühlung noch zu vergrößern, wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Milch an der Regenerativfläche herabrieselt, verringert. (Patentbl. **21**. 1251. DRP. 112829. 3/10. 99.)

Tabak. **Ludwig Bernegau**, Hannover, *Verf. zum Aufschließen von Kolanüssen mit phosphorsaurem Natrium.* Das Verf. ermöglicht die Herst. eines Kautabaks dadurch, daß man die beim Kochen der aufgeweichten Kolanüsse mit einer schwachen wss. Lsg. von phosphorsaurem Natron unter atmosphärischem Druck entweichenden Dämpfe auf Tabakblätter einwirken läßt und diese hierauf mit einer Lsg., die aus den ausgekochten Kolanüssen durch weiteres Kochen mit einer starken wss. Lsg. von phosphorsaurem Natrium unter Druck erhalten wird, mehrere Male an Stelle der sonst hierzu benutzten Nikotinsauce übergießt. Der Tabak erhält durch diese Behandlung einen nikotinartigen Geruch und einen Gehalt an anregender Coffeïn-Gerbsäure, ohne daß damit eine Anreicherung an schädlichem Nikotin verbunden ist. (Patentbl. **21**. 1235. DRP. 113112. 29/4. 99.; Zus.-Pat. zu 107529. 4/11. 98. [vgl. C. **1900**. I. 1008.].)

Neue Patente.

Kl. 16. Nr. 114397 vom 3/6. 99. [20/10. 1900].

Wilh. Jüßen und **Robert Dorsch**, Darmstadt, *Verfahren, die Phosphorsäureaufnahme aus Knochenmehl zu erhöhen.* Die Annahme ist berechtigt, daß das Knochenmehl infolge faulender Zers. seiner stickstoffhaltigen organischen Bestandteile u. der dadurch bedingten Ammoniakentw. im Boden Veränderungen erleidet, welche die sonst theoretisch gebotene leichte Assimilierbarkeit der Knochenmehlphosphorsäure verhindert. An Stelle der sonst schon zum Aufschließen des Knochenmehls zugegebenen Schwefelsäure, welches Verf. einesteils mit technischen Schwierigkeiten verknüpft, anderenteils wenig rentabel ist, wird dem Knochenmehl nach vorliegender Erfindung ein Zusatz von Salzen (in Form wss. Lsg.) gegeben, welche 1. den Fäulnisprozeß verhindern oder verlangsamen, 2. die bei der langsamen Verwesung gebildeten ammoniakalischen Prodd. binden und 3. im Boden selbst auf das Kalkphosphat des Knochenmehls zers. einwirken. Besonders hierzu ist der *Kainit* u. alle Salze geeignet, welche die wesentlichen Bestandteile desselben enthalten, wie *Carnallit*, *Sylvenit*, *Schoenit*, *Krugit*, *Kieserit*, *Bergkieserit*. Wichtig für den erstrebten Effekt ist die Anwendung der genannten Salze in wss. Lsg. (1 Tl. Salz auf 2 Tle. W. bei 70—80°), mit der das Knochenmehl durchtränkt wird, worauf es nach etwa 2—3 Stunden getrocknet und vermahlen wird. Mit den bereits bekannten Gemischen von Knochenmehl und Düngesalzen (Babo und Mach, „Weinbau und Kulturenwirtschaft“ 1893, S. 631), welche durch bloßes trockenes Vermischen der Bestandteile hergestellt wurden, kann der beabsichtigte Effekt nicht erzielt werden, da schon beim Ausstreuen die Teilchen derselben getrennt zu Boden fallen und dann im Boden selbst auch getrennt zur Wirkung kommen.

Kl. 21 b. Nr. 114486 vom 10/10. 99. [24/10. 1900].

Columbus, Elektrizitätsgesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., *Galvanisches Element.* Bei diesem galvanischen Element wird Quecksilberchlorür als Depolarisator verwendet, und zwar in Mischung, wie bereits bekannt, mit Graphit-

Digitized by Google

pulver u. mit einer die beim Betriebe des Elements durch die Reduktion des Quecksilberchlorürs freiwerdende Chlorwasserstoffsäure bindenden Substanz, wie Kreide. Hierdurch sollen die sonst durch die auftretende freie S. bedingten Übelstände (geringere Haltbarkeit) vermieden werden. Nach vollständiger Reduktion des Quecksilberchlorürs findet sich das metallische Quecksilber in fein verteiltem Zustande im Graphit eingeschlossen, und kann das Element, ähnlich wie ein elektrischer Sammler, durch einen Ladestrom regeneriert werden. Auch soll sich das Element als dauerhaftes Trockenelement ausbilden lassen.

Kl. 22 g. Nr. 114401 vom 31/12. 99. [20/10. 1900].

Karl Koppert i. F. J. F. Kammerer, chem. Fabrik G. m. b. H., Ludwigsburg, *Verfahren zur Herstellung von Wichse.* An Stelle der sonst zur Herstellung von Wichse verwendeten Stoffe, wie Rohglycerin, Leim- u. Gummilsg., insbesondere aber anstatt der Melasse soll eingedickte Sulfitzellstofflauge vor allem zur Herstellung von säurefreien Wichsen neben den sonst üblichen Bestandteilen (Beinschwarz, Salzsäure und Schwefelsäure) verwendet werden.

Kl. 22 h. Nr. 114403 vom 22/9. 99. [22/10. 1900].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Lack aus Holz und anderen ligninhaltigen Stoffen.* Zerkleinertes Holz wird mit Anilin oder dessen Homologen, bezw. deren Dämpfen unter Druck mehrere (6—7) Stunden auf 230° erhitzt; hierauf wird das ligninhaltige Anilin vom Holz durch Pressen geschieden, die erhaltene Lsg. durch Abdestillieren des Anilins konz. und das Lignin aus derselben mit Ä. ausgefällt und abfiltriert. Das im Filter in Form einer tiefbraun gefärbten, breiigen M. zurückbleibende Lignin trocknet, schichtweise aufgetragen, langsam zu einer elastischen, stark glänzenden, harten u. geruchlosen Lackdecke ein.

Kl. 22 h. Nr. 114488 vom 16/7. 99. [22/10. 1900].

Emanuele Cassanella, Voltri b. Genua (Italien), *Verfahren zur Herstellung eines Lackes.* Wird Ricinusöl so lange eingedampft, bis der Rückstand ca. 25 % der ursprünglich angewendeten Ölmenge beträgt, so hinterbleibt (vgl. Beilstein, „Handbuch organ. Chemie", 1893, Bd. I, S. 523 unter *Undekylensäure*) ein kautschukartiger Rückstand, der, in leichtem Teeröl, Bzn. oder anderen KW-stoffen oder auch Spiritus gel., einen wasserdichten und gegen die Einw. der Sonnenstrahlen widerstandsfähigen Lack ergiebt, welcher sich als Schutzüberzug für Materialien aller Art, wie Eisen, Holz, Mauerwerk, eignen soll. Auf Woll-, Leinen-, Baumwoll- oder dgl. Stoffe aufgestrichen, soll er diese Stoffe für immer wasserdicht machen.

Kl. 22 h. Nr. 114530 vom 18/2. 99. [19/10. 1900].

Carl Prufse, Lodz (Rufsland), *Verfahren zur Herstellung von Siegellack.* Die gewöhnlichen Flaschen- oder Siegellacke sind gegen alkoholische Fll. u. auch gegen Temperatureinflüsse von geringer Widerstandskraft, indem sie sich einerseits in A. lösen, andererseits in der Kälte spröde werden, in der Wärme aber erweichen oder gar schmelzen. Um diese unangenehmen Eigenschaften der gewöhnlichen Harzlacke, zu deren Herst. nur billige Rohmaterialien wie Coniferenharze (Kolophonium) verwendet werden, zu beseitigen, wird nach vorliegender Erfindung nicht das Harz selbst, sondern an seiner Stelle seine in A., bezw. A-haltigen Fll. u. aufserdem in W. unl. Salze der Erdalkali-, Erd- u. Schwermetalle verwendet. Diese Salze der Harzsäuren, insbesondere der Abietinsäure, besitzen auch einen genügend hohen F. und brennen, ehe der Siegellack abtropft. Zur Herst. des Lackes werden z. B. 3—4 g Calciumhydroxyd (trockenes Kalkhydratpulver) dem geschmolzenen Kolophonium (23—32 g) zugesetzt, wobei unter Aufschäumen und Entweichen von Wasserdampf die B. von abietinsaurem Kalk erfolgt. Zur Erteilung der völligen Konsistenz wird demselben im geschmolzenen Zustand (bei ca. 160° C.) etwas Solaröl, das sind alkoholunl. KW-stoffe des Erdöls, zugesetzt, da die bisher gebräuchlichen alkohollöslichen Zusätze

Digitized by Google

wie Terpentinöl, venetianisches Terpentin und dergl. naturgemäfs ausgeschlossen sind. Dann erfolgt ein Zusatz der üblichen Füll- und Zusatzstoffe (Kreide, Magnesit, Schwerspat, Zinkweifs, Infusorienerde, Ocker, alkoholunlösliche Farbstoffe oder dgl.). Um den F. noch weiter herabzusetzen, können dem Siegellack noch Ölsäure, bezw. ölsaure Salze, eventuell auch alkoholunlösliche palmitin- und stearinsaure Salze zugesetzt werden.

Kl. 23b. Nr. 114490 vom 19/11. 99. [20/10. 1900].
(Zus. zu DRP. 99379 vom 22/12. 96. [vgl. C. **99**. I. 400].)

H. Hirzel, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur kontinuierlichen Destillation von Erdölen.* In den früheren Zusätzen 109915 und 112451 ist das Verf. des Hauptpatents in Anwendung auf die kontinuierliche Dest. von Teer und Erdöl beschrieben. Nach diesem Zusatzpatent soll der bei der Dest. angewendete trockene Wasserdampf durch vorgewärmte Luft oder heifse, indifferente Gase oder Dämpfe, insbesondere auch Koksofengase, ersetzt werden, um ein Wasserhaltigwerden der Destillate oder des Kolonnenabganges zu verhindern.

Kl. 23d. Nr. 114491 vom 6/3. 98. [25/10. 1900].

Ernst Twitchell, Cincinnati (Ohio, V. St. A.), *Verfahren zur Zerlegung von Fetten oder Ölen in Glycerin und Fettsäuren.* Die Zerlegung der Fette soll durch Kochen derselben mit W. in offenen Gefäfsen u. Beigabe einer geringen Menge einer *„aromatischen Sulfofettsäure"* erreicht werden. Die letztere wird dargestellt, indem man eine Fettsäure, bespielsweise Handelsölsäure, mit Benzol, Phenol, Naphtalin oder dergl. in molekularen Mengen gemischt, mit Schwefelsäure behandelt. Letztere wird nach Beendigung der Rk. mit W. ausgewaschen, u. es restiert ein klares Öl, welches vom W. leicht getrennt werden kann und nach folgender Gleichung entstehen soll:

$$C_6H_6 + C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_6H_4(HSO_3)C_{18}H_{35}O_2 + H_2O.$$

Angeblich findet beim Kochen der Fette u. Öle mit dieser neuen Substanz eine glatte Spaltung in Glycerin und Fettsäure statt, die in üblicher Weise getrennt und verwendet werden können.

Kl. 23e. Nr. 114492 vom 21/11. 99. [22/10. 1900].

Charles Sudre und **Charles Victor Thierry**, Paris, *Verfahren zur Gewinnung des Glycerins aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gärung.* Die event. mit Kalk neutralisierten Schlempen (Destillationsrückstände von Weinen, Melassen, Getreide, Rüben, Kartoffeln etc.) werden zunächst bei gewöhnlichem Druck unter Hindurchleiten eines Luftstromes auf 200° erhitzt, wodurch Wasserdämpfe, einfache und zusammengesetzte Ammoniake u. leichte Teere abgetrieben werden, die bei der darauffolgenden Dest. im Vakuum ein unangenehmes Aufblähen und Schäumen der M. hervorrufen würden. Hierauf wird das Glycerin im Vakuum in bekannter Weise, zuletzt im Wasserdampfstrom abgetrieben. Aus den nach dem Abtreiben des Glycerins erhaltenen Rückständen lassen sich noch durch Erhitzen auf 500—600° in bekannter Weise Ammoniake u. schwere Teere gewinnen (vgl. LUNGE, Industrie des Steinkohlenteers, III. Aufl. S. 466 und ff.).

Kl. 26d. Nr. 114426 vom 15/7. 99. [25/10. 1900].

J. Eduard Goldschmid, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Enteisenung von Wassergas durch Oxydation.* Die bekanntermafsen im Wassergas vorhandenen flüchtigen *Eisenkohlenoxydverbb.* geben beim Verbrennen des Gases in Auerbrennern eisenhaltige Beläge auf den Glühstrümpfen, die die Leuchtkraft dadurch verlieren. Die bisher zur Entfernung dieser Verbb. angewandten Mittel (Leiten durch glühende Röhren oder durch geeignete SS. oder durch Xylol oder durch flüssige Oxydationsmittel [Bromwasser]) haben zu genügenden Resultaten angeblich nicht geführt. Nach vorliegender Erfindung soll das Gas durch Anwendung trockener Oxydationsmittel, wie Permanganate, Chromate, oxydische Eisensalze, wie Eisenchlorid, vollständig u.

Digitized by Google

dauernd von den schädlichen Eisenkohlenoxydverbb. befreit werden, letzteres namentlich dann, wenn das Oxydationsmittel unmittelbar vor oder hinter der Gasuhr, also unmittelbar vor der Verbrauchsstelle in die Leitung eingeschaltet und so die Wiederbildung der schädlichen Verbb. im Leitungsnetz verhindert wird. Vorteilhaft werden poröse Stoffe (Kieselguhr, Bimssteim) mit der Lsg. der Oxydationssalze getränkt und getrocknet, worauf sie in durchlässige Patronen gefüllt werden, welch' letztere in das Leitungsnetz eingeschaltet werden.

Kl. 57 b. Nr. 114868 vom 24/8. 99. [24/10. 1900].

Johannes Meyer, New-York, *Verfahren der Herstellung lichtempfindlicher Überzüge mittels Silberphosphat.* Die Verwendung der Silberphosphate (Meta-, Pyro- und Orthophosphat) zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten stützt sich auf die neue Beobachtung, daſs Silberphosphat mit Lsgg. organischer SS., wie Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, wahre Emulsionen bildet. Die mit diesen Emulsionen bestrichenen Unterlagen können in ganz gleicher Weise wie Silberhaloidgelatine- oder Albuminemulsionen belichtet, getont u. (mittels Hyposulfits) fixiert werden. Durch Beigabe einer kleinen Menge Citronensäure wird die Lichtempfindlichkeit erhöht. Durch Beigabe von Bromsilberemulsion wird sie so gesteigert, daſs man bei dem Lichte einer gewöhnlichen Petroleumlampe auskopieren kann. Die lichtempfindlich gemachten Unterlagen (Papiere) sollen von groſser Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse sein. In gleicher Weise wie die Emulsionen lassen sich auch die Lsgg. des Silberphosphats in den genannten Säuren verwenden.

Kl. 57 b. Nr. 114923 vom 3/1. 99. [20/10. 1900].

Fernand Dommer, Paris, *Verfahren zur Erzeugung photographischer Bilder mit beizenziehenden Farbstoffen.* Als lichtempfindlicher Beizstoff wird ein *Nitroprussidsalz* verwendet und nach der Belichtung wird mit Beizfarbstoffen ausgefärbt; im besonderen sollen Gewebe aus Seide, Baumwolle oder Leinen mittels des neuen Verfahrens dekoriert werden. Dieselben werden zu dem Ende mit einer Lsg. von Nitroprussidnatrium (30 g auf 1 l W.) unter Lichtabschluſs bestrichen und getrocknet. Die Belichtung unter dem Negativ erfordert etwa $^1/_4$ Stunde, wonach das Bild in grünblauer Tönung erscheint; das lösl. gebliebene (nicht belichtete, bzw. nicht reduzierte) Nitroprussidnatrium wird sodann gründlich ausgewaschen, und das Bild in Alizarinfarben, die auf Eisenbeizen ziehen, *Alizarin S X* [Badische], *Anthracenbraun S W, Cöruleïn S W, Alizarinorange, Alizarinblau* oder *Gambine*) ausgefärbt. Dem Farbbad giebt man einige Tropfen Essigsäure zu; die Lichtempfindlichkeit des Nitroprussidsalzes kann durch Beigabe von Oxalsäure oder Weinsäure oder auch Anilinsalz erhöht werden. Vor der analogen Verwendung von lichtempfindlichen Chromsalzen hat das Nitroprussidsalz den Vorzug, daſs es nicht wie jene die Faser angreift, vor der der Eisencitrate und -tartrate den, daſs es sich besser auswaschen läſst.

Kl. 89 k. Nr. 114283 vom 17/8. 99. [17/10. 1900].

Charles Frederick Groſs, New-Court, und **John Steward-Remington**, Meadowside, *Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Zuckersubstanzen aus den Früchten der Roſskastanie.* Je nachdem die Kastanien in trockenem oder frischem Zustand vorhanden sind, werden sie in zerkleinertem Zustand entweder mit ganz schwacher wss. schwefliger S. bei ca. 37—55° C. oder mit kaltem W. eingeweicht, worauf die gebildete Kohlehydratlösung von dem stärkehaltigen Rückstand getrennt wird. Aus letzterem gewinnt man in üblicher Weise die Stärke, indem man sie von der Pülpe trennt. Letztere wird mit der zuerst erhaltenen Lsg. der Kohlehydrate zusammengebracht und die Mischung mit etwa 2% ihres Gewichtes Schwefelsäure 2—3 Stunden gekocht. Nach dem Neutralisieren u. Klären erhält man eine Zuckerlösung von mehr oder weniger groſser Konzentration, welche man durch Hefezusatz direkt zur Gärung bringen kann.

Schluſs der Redaktion: den 22. Oktober 1900.

Digitized by Google

Kayser, E. 1027.
Laurent, J. 1025.
Lemmermann, O. 1032.
Lutz, O. 1009.
Mabery, C. F. 1006.
Macfadyen, A. 1028.
Macintyre, A. C. 1020
Magnus, R. 1031.
Malmějac, F. 1034.
Manicatide, E. 1030.
Mareeuw, W. P. H. van den Driefsen 1037.
Meissner, R. 1026.
Mennicke, H. 1039.
Metalnikoff, S. 1031.
Miranda, M. 1038.
Mixter, W. G. 1007.
Momsen, C. 1029.
Morris, G. H. 1028.
Morris, J. C. 1035.
Mosso, A. 1026.
Moszeik, F. 1032.
Niebel, W. 1030.
Pal, J. 1031.
Parr, S. W. 1037.
Paweck, H. 1035.
Pfeiffer, T. 1032. 1033.
Pitra, J. 1029.
Pollak, F. 1041.
Pond, F. J. 1014.
Prunier 1023.
Remington, J. S. 1026.
Rimbach, C. 1032.
Robertson, J. 1021.
Roman, T. 1008.
Rowland, S. 1028.
Schmalzhofer, F. X. 1009.
Schunck, E. 1022.
Schuyten, C. 1007.
Sherman, H. C. 1035.
Shoffstall, A. S. 1014.
Simonis, H. 1017.
Stokes, H. N. 1036.
Stoklasa, J. 1028.
Streiff, E. 1041.
Tischler, E. 1022.
Treff, W. 1017.
Wegscheider, R. 1015. 1016.
Weisberg, J. 1040.
Zawidzki, J. v. 1005.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 29. Oktober 1900.

12d. F. 12822. **Filterpresse**, deren Gestell als Presse zur Herstellung der Filterkuchen dient. Fabrik technischer Apparate Heinrich Stockheim, Mannheim. 12/4. 1900.

12d. P. 11470. **Filterpresse**, an der Wand oder an einer Stütze zu befestigende —. Carl Prandtl, München. 7/4. 1900.

12n. F. 12670. **Permanganat**, Verfahren zur Darstellung von — mittels Ozon. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26/2. 1900.

12o. K. 17685. **Citral**, Verfahren zur Darstellung eines mit — isomeren Aldehyds, nämlich des 2,6-Dimethyl-2,5 octadienals (8) aus Methylheptenon. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M. 3/2. 99.

12q. K. 19197. **Amidooxybenzoësäureester**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 19/2. 1900.

22e. C. 8683. **Indigo**, Verfahren zur Herstellung von —. Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden. 19/7. 99.

22b. B. 25872. **Carbidpräparat**, Verfahren zur Herstellung eines — mit Chlorcalciumzusatz. Olaf Borch u. Lauritz Petersen Hviid, Kopenhagen. 15/11. 99.

22c. H. 23339. **Acetylen**, Verfahren, die Verwendung des — wohlfeiler und ausgiebiger zu gestalten. Albrecht Heil, Frankfurt a. M. 29/12. 99.

40a. Q. 386. **Zinn**, Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von — in chemisch reinem Zustand. Ernest Quintaine, Argenteuil, Frankr. 17/5. 1900.

40f. H. 23878. **Aluminium**, Verfahren zum Vereinigen von — mit Edelmetallen; Zus. z. Anm. H. 23440. W. C. Heräus, Hanau a. M. 12/4. 1900.

53e. H. 20987. **Milch**, Gefäss zum Sterilisieren, Transportieren und Ausschänken von —. Dr. Emil Hilberg, Berlin. 26/9. 98.

Klasse: 1. November 1900.

12o. F. 11801. **Chlorameisensäureester**, Verfahren zur Darstellung von — von Alkoholen, Phenolen und Phenolderivaten mit freien Hydroxylgruppen; Zus. z. F. 11762. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 14/4. 99.

12o. F. 12973. **Chlorameisensäureester**, Verfahren zur Darstellung von — von Alkoholen, Phenolen u. Phenolderivaten mit freien Hydroxylgruppen; Zus. z. F. 11762. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 14/4. 99.

12o. L. 13505. **Acetylderivat der Cellulose**, Verfahren zur Darstellung eines —. Dr. Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 18/8. 99.

12o. S. 13292. **Formaldehyd**, Verfahren zur Überführung der aus Guajacol bzw. Kreosot und — bei Gegenwart von Säuren darstellbaren Kondensationsprodukte in zart-pulverförmige Substanzen. Dr. Leopold Spiegel, Berlin. 25/1. 1900.

12p. F. 10110. **Proteïnstoffe**, Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9/8 97.

12p. F. 10361. **Proteïnkörper**, Verfahren zur Darstellung fester wasserlöslicher Silberverbindungen der —; Zusatz z. Pat. 82951. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27/11. 97.

22a. F. 12475. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von substantiven — aus Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure; Zus. z. Anm. F. 12386. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12/12. 99.

22b. U. 1467. **Acridiniumverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von — mittels Dimethylsulfat. Dr. Fritz Ullmann, Genf, Schweiz, Ecole de Chimie. 22/6. 99.

22c. D. 10721. **Leukogallocyanin- und Gallocyaninsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. L. Durand, Huguenin & Cie., Hüningen i. E. 5/6. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

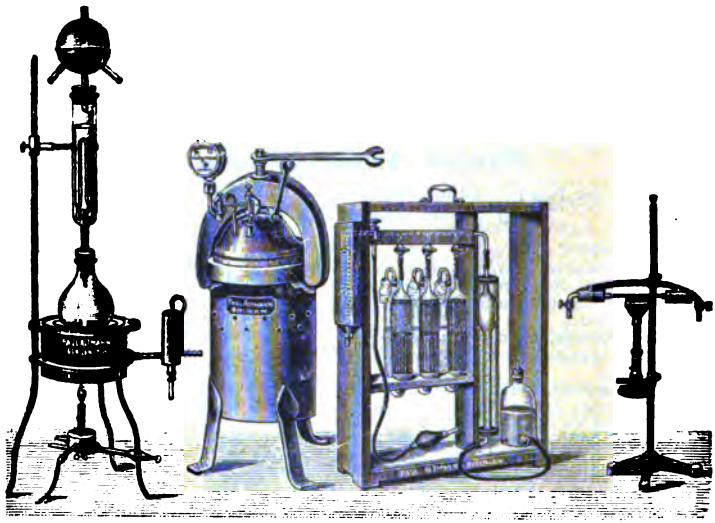
Digitized by Google

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

Hierzu eine Beilage von der Verlagsbuchhandlung **M. Krayn** in **Berlin**, betreffend verschiedene Verlagswerke.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski. Berlin.

Digitized by Google

Nr. 20. S. 1049—1096.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Wor in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Georg August Koenig, Gasentwickelungsapparat mit sehr konstantem Strome etc. 1049. — Reinhardt, Sicherheitspipette mit Ventil 1049. — G. H. Woollatt, Das Universaleudiometer 1049. — S. W. Parr, Ein neues Kohlenkalorimeter 1050. — Warmbrunn, Quilitz & Co., Trockenschrank mit elektrischer Heizung 1051. — P. Metzger, Neue Laboratoriumsapparate etc. 1051.

Allgemeine und physikalische Chemie. R. v. Heuser, Über Elektrolyse ohne Elektroden 1052. — André Brochet, Bemerkungen bezüglich der gasometrischen Methode von Oettel 1052; Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Hypochloriten 1052; Über die Nebenreaktionen der Elektrolyse 1052. — H. Mouton, Die anorganischen Diastasen etc. 1052. — P. Walden, Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel 1053. — W. Ostwald, Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren 1053.

Anorganische Chemie. Otto Bleier u. Leopold Kohn, Über die Molekulargröfse und Dampfdichte des Schwefels 1054. — F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, Die Einwirkung alkalischer Hydroxyde, von Wasser und von Wasserstoffsuperoxyd auf Stickstoffjodid 1055. — F. D. Chattaway u. H. P. Stevens, Die Einwirkung von Säuren auf Stickstoffjodid 1056. — F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, Die Bildung und Konstitution des Stickstoffjodids 1056. — B. Neumann, Siliciummetall etc. 1057. — W. Gaus, Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung 1057. — E. T. Allen und H. F. Rogers, Die Einwirkung von kaustischen Hydroxyden auf Aluminium 1058. — Henri Moissan, Darstellung und Eigenschaften der Carbide des Neodyms und Praseodyms 1059. — P. Lebeau, Über das Eisensilicid etc. 1059.

Organische Chemie. Emil Erlenmeyer jun., Über die Analogie von O, N u. C in analoger Bindung 1060. — J. Meunier, Über die explosiven Gemische aus Luft etc. 1060. — Iwan Kondakow, Über das anormale Verhalten der Polyhaloidverbb. zu alkoholischer Kalilauge 1061. — Th. Curtius, Hydrazide und Azide organischer Säuren 1062. 1064. 1066. — P. Biginelli, Zusammensetzung und chemische Konstitution des arsenikhaltigen Gases der Tapeten 1067. — L. J. Simon, Über ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure 1067; Über die Isopyrotritarsäure, ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure 1068. — F. H. Storer, Sind in den Produkten der Hydrolyse des Holzes von Baumstämmen noch andere Zuckerarten vorhanden, als Xylose und Dextrose? 1068. — Léo Vignon u. F. Gerin,

Digitized by Google

Acetylderivate der Cellulose und Oxycellulose 1069. — G. Gustavson, Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen 1069. — Angelo Angeli, Über die Nitroketone etc. 1070. — F. Angelico und G. Montalbano, Dioxime des Camphers 1070. — William A. Noyes und Edward F. Phillips, Camphersäure 1070. — R. Stoermer, Synthesen und Abbaureaktionen in der Cumaronreihe 1071. 1079. — Angelo Angeli u. Francesco Angelico, Über die β-Nitroindole 1080. — Hermann Decker, Zur Konstitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen 1081.

Physiologische Chemie. L. Marchlewski und C. A. Schunck, Zur Kenntnis des Chlorophylls 1082. — E. Léger, Über das Barbaloïn 1082; Über das Isobarbaloïn 1082; Über die Aloïne aus Natalaloë 1082; Über die Aloïne aus Kapaloë 1082. — Thomas Kosutány unter Mitwirkung von R. Windisch, E. von Hérics Tóth, Ladislaus von Széll u. Adolf Faltin, Studien über die Bohne 1082. — V. Harlay, Das proteolytische Ferment der keimenden Samen 1083. — E. Pflüger, Der gegenwärtige Zustand der Lehre von der Verdauung und Resorption der Fette etc. 1083. — V. Henriques und C. Hansen, Zur Frage der Fettresorption 1084. — E. Pflüger, Nachschrift zu der vorhergehenden Abhandlung, betreffend die neueste Arbeit über Fettresorption von V. Henriques und C. Hansen 1084.

Agrikulturchemie. S. Krawkow, Bewegung des Wassers und der Salzlösungen im Boden 1084. — Th. Pfeiffer und O. Lemmermann, Denitrifikation und Stallmistwirkung 1085. — A. von Daszewski, Einfluß des Wassers und der Düngung auf die Zusammensetzung der Asche der Kartoffelpflanze 1086. — Alexius von Sigmond, Stoffaufnahme zweier Kulturpflanzen 1087. — C. von Seelhorst, mit N. Georgs und F. Fahrenholtz, Einfluß des Wassergehalts und der Düngung des Bodens auf die Produktion und Zusammensetzung von Futterpflanzen 1087.

Analytische Chemie. Ernst Ruppin, Zur Bestimmung der oxydierbaren Substanzen im Wasser 1088. — H. Pellet, Bestimmung der Luft im Wasser 1088. — Pozzi-Escot, Ferrisalicylat als ein neuer Indikator für die Acidimetrie 1089. — Jules Wolff, Ferrisalicylat als neuer Indikator für die Acidimetrie 1089. — L. Archbutt, Die Bestimmung des Sauerstoffs in Kupfer durch Glühen in Wasserstoff 1089. — H. Pellet, Die Bestimmung von Nitriten, für sich oder in Gegenwart von Nitraten 1089. — L. L. de Koninck, Die Bestimmung von Nitriten und ihre Trennung von Nitraten 1089.

Neue Patente 1090.

Namenregister.

Allen, E. T. 1058.
Angeli, A. 1070. 1080.
Angelico, F. 1070. 1080.
Archbutt, L. 1089.
Biginelli, P. 1067.
Bleier, O. 1054.
Brochet, A. 1052.
Chattaway, F. D. 1055. 1056.
Clemm, H. 1062.
Curtius, T. 1062. 1064. 1066.
Daszewski, A. v. 1086.
Decker, H. 1081.
Erlenmeyer jun., E. 1060.
Fahrenholtz, F. 1087.
Faltin, A. 1082.
Gaus, W. 1057.
Georgs, N. 1087.
Gerin, F. 1069.
Grälert, K. P. 1077.
Gustavson, G. 1069.
Hansen, C. 1084.
Harlay, V. 1083.
Henriques, V. 1084.
Hérics Tóth, E. v. 1082.
Hesse, A. 1066.
Heuser, R. v. 1052.
Koenig, G. A. 1049.
Kohn, L. 1054.
Kondakow, I. 1061.
Koninck, L. L. de 1089.
Kosutány, T. 1082.
Krawkow, S. 1084.
Lebeau, P. 1059.
Léger, E. 1082.
Lemmermann, O. 1085.
Linhart 1083.
Marchlewski, L. 1082.
Metzger, P. 1051.
Meunier, J. 1060.
Moissan, H. 1059.
Montalbano, G. 1070.
Mouton, H. 1052.
Neumann, B. 1057.
Noyes, W. A. 1070.
Orton, K. J. P. 1055. 1056.
Ostwald, W. 1053.
Parr, S. W. 1050.
Pellet, H. 1088. 1089.
Pfeiffer, T. 1085.
Pflüger, E. 1083. 1084.
Phillips, E. F. 1070.
Pozzi-Escot 1089.
Reinhardt 1049.
Richter, O. 1077.
Rogers, H. F. 1058.
Ruppin, E. 1088.
Schunck, C. A. 1082.
Seelhorst, C. v. 1087.
Sigmond, A. v. 1087.
Simon, L. J. 1067. 1068.
Steller, W. 1064.
Stevens, H. P. 1056.
Stoermer, R. 1071. 1079.
Storer, F. H. 1068.
Széll, L. v. 1082.
Vignon, L. 1069.
Walden, P. 1053.
Warmbrunn, Quilitz & Co. 1051.
Windisch, R. 1082.
Wolff, J. 1089.
Woollatt, G. H. 1049.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 5. November 1900.

121. A. 6625. **Ätzalkali,** Verfahren zur Gewinnung von — durch feuerflüssige Elektrolyse. Charles Ernest Acker, Niagara Falls, Niagara County, New-York, V. St. A. 21/8. 99.

12o. F. 11303. **Kohlensäureester,** Verfahren zur Darstellung symmetrischer neutraler —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/4. 99.

Klasse:

12o. W. 15620. **Aldehyde,** Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte aromatischer — mit primären aromatischen Aminen und deren Sulfonsäuren. Dr. Johann Walter, Genf. 19/10. 99.

12r. B. 26081. **Essigsäure,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Paul Boessneck, Glauchau i. S. 12/12. 99.

Digitized by Google

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 20.** **14. November.**

Apparate.

Georg August Koenig, *Gasentwickelungsapparat mit sehr konstantem Strome und sparsamem Betriebe.* Ein senkrecht stehendes, unten mit einem Abflufshahn versehenes weites Glasrohr ist mit der M. (FeS, Zn, $CaCO_3$, Pyrolusit) gefüllt. In die obere Öffnung des Rohres ist ein Tropftrichter eingesetzt, durch welchen die S. in beliebiger Geschwindigkeit je nach der gewünschten Gasmenge eingebracht werden kann. Der Trichter wird aus einer höher stehenden Flasche nachgefüllt. Das Gas entweicht aus einem oberen Ansatzrohr. Das Rohr ist mit einem Heifswassermantel umgeben. (Z. anal. Ch. **39**. 508 bis 511. Septbr. [Juni]; Amer. Chem. J. **24**. 373—77. Houghton, Michigan College of Mines.)

Woy.

Reinhardt, *Sicherheitspipette mit Ventil* (Fig. 43). In einer kugel- oder cylinderförmigen Erweiterung des Pipettenhalses ist ein Ventil in Form einer schwimmbaren Kugel oder eines Kegels untergebracht. (In der Zeichnung ist nur die letztere Form veranschaulicht.) Der aufliegende Teil des Ventils oder auch die Auflagefläche für dasselbe am Saugrohr ist mit sogen. Rillen *r* versehen, durch welche es der in der Pipette befindlichen Luft beim Ansaugen von Fl. möglich ist, ungehindert zu entweichen. Die in der Pipette aufsteigende Flüssigkeit hebt das Schwimmventil und preist es gegen die obere, vorteilhaft eingeschliffene Ausmündung *o* der Erweiterung des Saugrohres. Dadurch wird die Pipette nach oben abgeschlossen; das Einstellen der Fl. auf die Marke *m* wird auf bekannte Weise vorgenommen, ebenso alle übrigen Manipulationen. (Pharm. Ztg. **45**. 797.)

Fig. 43.

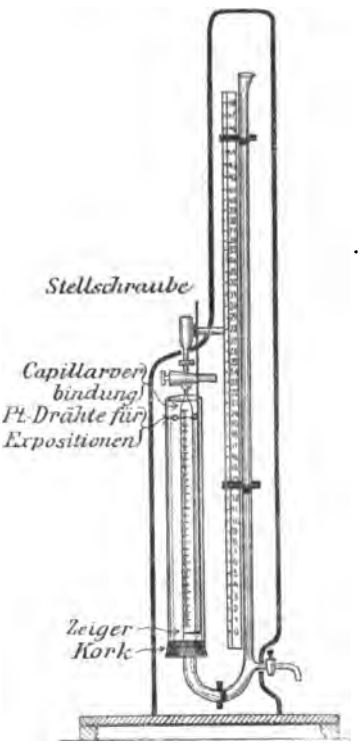


Fig. 44.

Arendt.

G. H. Woollatt, *Das Universaleudiometer.* Der beistehend abgebildete App., Fig. 44, gestattet, genaue Ablesungen von Temperatur, Druck und Volum innerhalb beträcht-

Digitized by Google

licher Grenzen auszuführen. Er besteht aus einem U-Rohr. Der kürzere Schenkel desselben ist von einem Mantel umgeben und wird durch einen Dreiweghahn abgeschlossen; er enthält Platindrähte für Explosionen, ist genau graduiert, und an seiner Skala ist innerhalb des Mantels eine bewegliche Zeigerstange angebracht, welche durch eine Stellschraube eingestellt wird. Der längere, etwas engere Schenkel von ca. 1 m Länge ist oben offen u. besitzt eine bewegliche Skala. Die Ablesungen werden in der üblichen Weise ausgeführt. (Chem. News **82**. 151. 28/9.) RUFF.

S. W. Parr, *Ein neues Kohlenkalorimeter*. Nachdem der Vf. sich überzeugt hatte, daſs in einem verschlossenen Kupferröhrchen Kohle mit Natriumsuperoxyd gemengt unter völliger Absorption der Verbrennungsgase vollkommen verbrennt, hat er beistehendes Kalorimeter konstruiert: Fig. 45. *A* ist ein ca. 2 l fassendes Kupfergefäſs, durch zwei Gefäſse *B* und *C* isoliert. Die Isolation gegen Strahlung wird durch die beiden stagnierenden Luftschichten *b* und *c* unterstützt; ebenso ist der Deckel doppelt, mit einer Luftschicht zwischen den beiden Platten. Die Patrone *D* faſst 25 ccm; sie liegt drehbar auf einem Zapfen und hat einen Hals, welcher den Deckel durchsetzt und oben eine Rolle trägt. Die Patrone trägt Flügel und ist von dem oben und unten offenen Cylinder *E* umgeben, so daſs der Strom des Kalorimeterwassers, wenn man *P* mit einer Turbine antreibt, die Patrone und das Thermometer ordentlich umspült. Der Hals der Patrone *G* (Fig. 46) gestattet

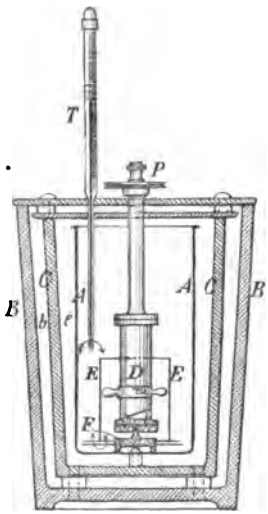


Fig. 45.

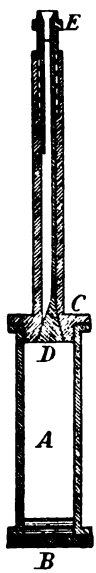


Fig. 46.

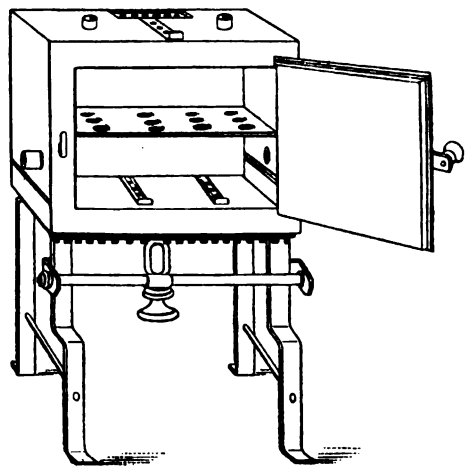


Fig. 47.

einem kurzen Stück Kupferdraht (Nr. 12) den Durchgang und besitzt aufserdem unten ein Ventil *D*, welches das Ausströmen der eingeschlossenen Luft verhindert, wenn diese bei der Verbrennung erwärmt wird. Die Enden *B* und *C* der Patrone werden aufgeschraubt.

Man füllt in die Patrone 1 g Kohle mit 16—18 g Natriumsuperoxyd, schlieſst diese dann u. schüttelt durch; dann wird sie eingesetzt. In das Kalorimeter bringt man 2 l W. von 2—3° niedrigerer Temperatur, als derjenigen des Arbeitsraumes, und setzt die Turbine mit 50—100 Touren per Minute in Gang. Wenn die Temperatur

Digitized by Google

abgelesen ist, wird ein heifser Draht durch das Ventil hineingeworfen, welcher zündet. Die Verbrennung verläuft in 3 Sek. vollständig, der Wärmeausgleich dauert 5 Min. Die Korrektion für den h. Draht Nr. 12 beträgt 0,012° C. für 2 Zoll. Bezeichnet man mit C den Verbrennungswert der Kohle, so ist dieser:

$$C = (t - 0{,}012) \cdot w \cdot 0{,}73,$$

wenn t die Temperatursteigerung, w das Gewicht des W. und 0,73 ein konstanter Faktor zur Korrektion der Nebenrkk. ist. — Die Werte stimmen gut mit denen der BERTHELOT'schen Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 646—52. Okt. [24/7.] Univ. of Illinois.) RUFF.

Warmbrunn, Quilitz & Co., *Trockenschrank mit elektrischer Heizung.* Der Schrank (Fig. 47), welcher je nach Wunsch aus Eisen-, Kupfer- oder Aluminiumblech hergestellt wird, hat die Mafse eines mittelgrofsen Trockenschrankes für den Laboratoriumsgebrauch. Der innere Arbeitsraum ist 15 cm hoch, 20 cm breit u. 17 cm tief. Um eine schnelle und gleichmäfsige Erhitzung zu erzielen, ist der Schrank doppelwandig gebaut, doch kann er auch mit einfacher Wandung und in anderen Abmessungen angefertigt werden. Die Anordnung ist bei dem doppelwandigen Schrank so getroffen, dafs die h. Luft sowohl durch die doppelte Wandung, wie auch durch den Innenraum streichen kann. Der h. Luftstrom wird durch Schieber reguliert. Die Erhitzung erfolgt durch die in der Heizkammer unterhalb des Arbeitsraumes befindliche elektrische Heizvorrichtung von besonderer Konstruktion. Um den Schrank für verschiedene Temperaturen benutzen zu können, ist unter der Heizkammer ein Regulierwiderstand angebracht. Bei einer Spannung von 110 Volt und einer Stromstärke von 4 Amp. erreicht man im Inneren des Schrankes eine Temperatur bis zu 180°. Durch Einschaltung des Widerstandes kann man den App. auf beliebige Temperaturen unterhalb dieser Höchsttemperatur einstellen. (Chem.-Ztg. **24**. 905.) ARENDT.

P. Metzger, *Neue Laboratoriumsapparate. Probestecher für feste Substanzen.* Er besteht aus zwei Messingröhren, von denen die innere feststehende Röhre länger u. mit einem Ausschnitt versehen, an einem Ende in eine Spitze ausläuft, um leicht in jede Substanz eingeführt werden zu können, und am anderen Ende mit einem dauerhaften bequemen Handgriff hergestellt ist. Die äufsere Röhre ist beweglich u. entsprechend kürzer. Die Probenahme erfolgt dadurch, dafs das Instrument geschlossen in das Probegut eingesetzt wird, die äufsere Röhre hierauf in die Höhe gezogen wird, und der dadurch geöffnete Ausschnitt durch Drehen des Handgriffes die zu prüfende Substanz aufnimmt. Durch Zurückschieben der äufseren Röhre in ihre ursprüngliche Lage wird der Ausschnitt wieder geschlossen, und ein Vermischen der mitgenommenen Probe mit dem übrigen Probegut ist somit bei dem Herausziehen des Instrumentes nicht möglich.

Probenehmer für Flüssigkeiten. An einem beliebig langen, zerlegbaren Rohre sind Flaschen befestigt, welche durch Korke verschlossen sind, die mit Messingschrauben und Ketten verbunden sind. Die Probenahme erfolgt durch Einsenken des ganzen App. mit verschlossenen Flaschen in die zu prüfende Fl. Ein kräftiger Zug an der Kette öffnet nun sämtliche Flaschen, die sich in ein und demselben Momente in allen durch den Stand der Flaschen bestimmten Tiefen füllen. Dieser Probenehmer hat den Vorzug, dafs er ermöglicht, aus Flüssen, Reservoirs etc., deren Inhalt in verschiedenen Tiefen verändert ist, in gleichem Momente alle Proben zu nehmen.

Titrationsapparat. Auf einem Holz- oder Eisenstativ stehen auf der oberen Platte die Flaschen mit Normallsgg., während die beiden an den Seitenträgern verstellbar angebrachten Querleisten auf praktische Art die Büretten halten. Eine eingeschliffene Glaskappe auf den Büretten vermittelt in bequemer Weise die Verb.

Digitized by Google

zwischen Flasche u. Bürette. Die App. werden von MAX KAEHLER und MARTINI-Berlin W. angefertigt. (Chem.-Ztg. **24**. 931—32. 24/10.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. v. Heuser, *Über Elektrolyse ohne Elektroden.* Es wird die Frage diskutiert, aber nicht experimentell geprüft, ob ein in Bewegung befindlicher, von einem Strom durchflossener Elektrolyt, wenn er ein magnetisches Feld durchschneidet, eine elektromotorische Kraft erregen kann. (Elektrochem. Ztschr. **7**. 153—54. 1/10.) BODL.

André Brochet, *Bemerkungen bezüglich der gasometrischen Methode von Oettel.* Zur Beurteilung der Vorgänge bei der Elektrolyse empfiehlt Vf. die Methode von OETTEL. Als kathodische Reduktion bezeichnet er die Differenz zwischen dem im Voltameter gemessenen und dem an der Kathode entwickelten Wasserstoff, dividiert durch die Wasserstoffmenge im Voltameter. In analoger Weise wird die Bezeichnung anodische Oxydation definiert. Zu unterscheiden ist hiervon der anodische oder kathodische Nutzeffekt, der nur durch die Unters. der elektrolysierten Fl. bestimmt werden kann. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 724—26. 5/10.) BODLÄNDER.

André Brochet, *Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Hypochloriten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 726—36. 5/10. — C. **1900**. II. 556.) BODLÄNDER.

André Brochet, *Über die Nebenreaktionen der Elektrolyse.* Bei der Elektrolyse einer konz. Lsg. von Natriumhypochlorit beobachtet man einen gröfseren Verlust an Hypochlorit, als der Reduktion zu Chlorid an der Kathode u. der Oxydation zu Chorat an der Anode, die sich aus den Gasmessungen ergeben, entspricht. Gleichzeitig nimmt auch die Menge des Chlorats stärker zu, als der rein elektrolytischen Oxydation entspricht. Der Vf. führt diese Erscheinung auf eine „Autooxydation" der unterchlorigen S. zurück, die in unmittelbarer Nachbarschaft der Anode auch bei alkal. Rk. der Gesamtfl. in freiem Zustande vorhanden ist. (Es ist aus des Vf.'s Ausführungen nicht zu erkennen, ob er eine Autooxydation der unterchlorigen S. unter Aufnahme von molekularem Sauerstoff annimmt oder eine Oxydation des einen Moleküls unterchloriger S. durch ein anderes. Im ersteren Falle würde aber der B. des Chlorats ein äquivalentes Defizit an Sauerstoff an der Anode entsprechen, so dafs die Chloratbildung dem FARADAY'schen Gesetz entspräche. Es ist also wahrscheinlich, dafs der Vf. das Wort Autooxydation nicht in dem seit MORITZ TRAUBE üblichen Sinne benutzt. Ref.) Der Vf. glaubt, dafs seine Deutung der Verluste an unterchloriger S. verschieden sei von der von FÖRSTER gegebenen, „weil nach dieser die unterchlorige S. an der Anode durch eine sekundäre Rk. entstehe, wobei ihre Menge dem FARADAY'schen Gesetz entspreche". (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 736—40. 5/10.) BODLÄNDER.

H. Mouton, *Die anorganischen Diastasen. Kritische Übersicht.* Der Vergleich katalytischer Wirkungen mit der Wirkung der Diastasen ist nicht neu. Gewisse Metalle, wie Pt, Au, Ir, Pd, Ag im feinst verteilten Zustande vermögen katalytische Wirkungen auszuüben, sehr ähnlich denen, welche gewisse Diastasen hervorrufen (Umwandlung des A. in Essigsäure, Hydrolyse der Saccharose etc.). Die Zers. von H_2O_2 in $H_2O + O$ wird nicht allein von diesen Metallen herbeigeführt, sondern auch noch von einer Reihe von diastatischen Enzymen, wie Amylase, Emulsin, Myrosin, Pepsin. Metalle und Enzyme erwähnter Art verlieren unter dem Einfluſs der Wärme die Fähigkeit, ihre spezifische Wirkung zu äufsern und H_2O_2 zu zers. Die Analogien lassen sich noch weiter fortführen, wenn man die Unterss. von BREDIG und MÜLLER VON BERNECK in Betracht zieht, welche mit den kolloidalen Lsgg. des

Digitized by Google

Pt arbeiteten; über diese Arbeiten (Z. f. angew. Ch. **1898**; C. **99**. I. 326) referiert Vf. in vorliegender Abhandlung ausführlich. (Ann. Inst. Pasteur **14**. 571—76.)

PROSKAUER.

P. Walden, *Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel.* Vf. untersuchte die folgenden 14 Stoffe auf ihr *Lösungs-* und *Ionisierungsvermögen:* PCl_3, PBr_3, $POCl_3$, $AsCl_3$, SO_2, SO_2Cl_2, $SOCl_2$, S_2Cl_2, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, BCl_3, $SbCl_3$, Br_2. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit dienten, soweit möglich, Lsgg. von Kaliumjodid, Trimethylsulfid, Tetraäthylammoniumbromid, Kobaltjodid und Ferrichlorid. Dabei ergab sich, daſs BCl_3, PCl_3, PBr_3, $SbCl_3$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, SO_2 und Br_2 keine Ionisierungstendenz besitzen, während die übrigen sechs Lösungsmittel in ansteigender Reihe: S_2Cl_2, SO_2Cl_2, $SOCl_2$, $POCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_5$ elektrolytische Spaltung der in ihnen gel. (binären) Salze herbeiführen.

Diese Gruppen enthalten nebeneinander sauerstofffreie, wie O-reiche, gesättigte wie ungesättigte Verbb. und auch solche, welche additionelle Verbb. eingehen; somit kann den von verschiedenen Seiten geäuſserten Ansichten, daſs die Ionisierung der Lösungsmittel an die Anwesenheit polyvalenter Elemente (O, N, S) oder freier Valenzen oder an die Fähigkeit, mit dem gel. Stoff Doppelverbb. zu liefern, gebunden sei, keine allgemeine Bedeutung zukommen; dasselbe hängt vielmehr von der spezifischen Eigenart jedes Lösungsmittels ab. Aber auch der Typus u. die Natur des gel. Stoffs spielen bei der Ionisation eine wesentliche Rolle, indem a) die binären Salze der elektrolytischen Spaltung am ehesten unterworfen sind, u. indem b) SS. in denselben Lösungsmitteln, in welchen binäre Salze weitgehende Spaltung zeigen, undissociiert sind, und c) ternäre u. quaternäre Salze nur geringe Neigung zur elektrolytischen Spaltung zeigen, u. selbst in Lösungsmitteln, die binäre Salze stark dissociieren, manchmal undissociiert bleiben können.

Bemerkenswert ist noch, daſs es die Elemente N, P, As, Sb, O und S sind, welche in ihren wechselseitigen Kombinationen oder in Verb. mit H u. den Halogenen die bisher bekannten Ionisierungsmittel bilden, und daſs allen Ionisierungsmitteln eine meſsbare Eigenleitfähigkeit zukommt, die z. B. beim $SbCl_3$ zeigt, daſs zwischen dem fl. Lösungsmittel und dem geschm. Elektrolyt ein kontinuierlicher Übergang vorhanden ist. (Z. anorg. Ch. **25**. 209—26. 12/10. [6/7.] Riga.) RUFF.

W. Ostwald, *Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. Zweite Mitteilung.* (Vgl. S. 935.) Es sind dem Vf. ältere Angaben von FECHNER, SCHÖNBEIN, JOULE u. a. bekannt geworden, in denen über periodische Vorgänge namentlich im Verhalten des passiven Eisens berichtet wird. Zur genaueren Untersuchung der Erscheinungen am Chrom benützte der Vf. einen verbesserten Registrierapparat, sowie besondere Formen des Thermostaten, von denen eine Vorrichtung zum Durchrühren mit Luft u. Leitungswasser hervorgehoben sei. (Fig. 48.) Indem man aus einer Tropfpumpe das Gemenge von viel Luft mit wenig W. in den am Boden des Gefäſses liegenden Glockentrichter treten läſst, bewirkt man, daſs dieser, der durch einen Kautschukschlauch mit dem Fallrohr verbunden ist, sich, weil er durch die Luft gehoben wird, aufrichtet, dabei die Luftblase entläſst u. wieder zu Boden fällt. Die Bewegung des Trichters und der Luftblase bewirkt ausreichende Rührung. Das kalte Leitungswasser ermöglicht, den Thermostaten auch bei oder unter Zimmertemperatur zu benutzen. Der seitlich angebrachte Heber bewirkt, daſs das Niveau der Fl. konstant bleibt.

Es gelang dem Vf., im Verein mit GOLDSCHMIDT ein Chrom mit 0,13% Schwefel herzustellen, welches die Schwingungen zeigte, die früher an den alten Stücken aufgetreten waren. Indessen wurden hierbei besondere Erscheinungen beobachtet. Das Chrom zeigte die periodische Änderung der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwickelung nur in gewissen Säurelsgg., während in anderen Lsgg. derselben Kon-

Digitized by Google

zentration eine gleichmäfsige, langsame Auflösung eintrat. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens fand sich schliefslich darin, dafs diejenigen Lagg., die die Schwingungen gaben, eine Spur Dextrin enthielten. Wurde zu den anderen Lagg. Dextrin gegeben, so gaben sie ebenfalls regelmäfsige Schwingungen. Ähnlich dem Dextrin wirkt auch Stärke. Eine Prüfung anderer Kohlehydrate und ähnlicher Stoffe ergab, dafs ihnen die „Dextrinwirkung" um so ausgeprägter zukommt, je höher ihr Molekulargewicht ist. Unwirksam in Lagg. bis zu 1% waren Arabinose, Mannit, Isodulcit, Melampyrit, Traubenzucker, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, wirksam waren Raffinose bei 1%, Inulin bei 0,1%, Lichenin bei 0,01%, Glykogen bei 0,001%. In konzentrierteren Lösungen regen auch Rohrzucker, Milchzucker und Dextrose die Schwingungen an. Gewisse Proben Chrom, die leichter Schwingungen gaben, wurden dazu schon durch kleinere Mengen der Kohlehydrate angeregt. Es erscheint möglich, die Schwingungsmethode auch für die analytische Verwendung z. B. zur Honigunters. auszubilden. Gewisse Sorten Chrom zeigten auch in Abwesenheit von Dextrin Schwingungen; sie sind „selbstschwingend". Ein Dextrinzusatz zu den Lagg. bewirkte bei ihnen, dafs die Kurve der Wasserstoffentwickelung unregelmäfsig wurde, u. zwar um so mehr, je gröfser der Zusatz war.

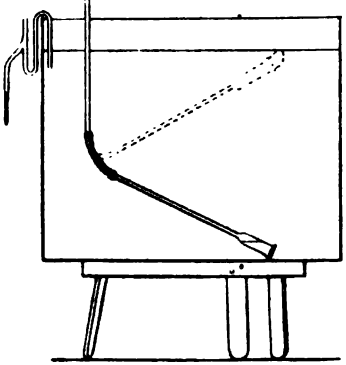


Fig. 48.

Quantitative Unterss. der Schwingungsperiode des Chroms wurden mit selbstschwingendem Chrom angestellt. Salzsäure giebt regelmäfsige Schwingungen bei Konzentrationen zwischen 1,5- und 3-fach normal. Schwefelsäure giebt erst bei gröfseren Konzentrationen gute Wellen. Bei niedriger Temperatur sind die Unterschiede der Auflösungsgeschwindigkeit in jeder Periode kleiner als bei höherer Temperatur. Bei Beginn der Auflösung treten meist Wellen eines anderen Typus auf, als der ist, der sich nach längerer Zeit herausbildet. Nie aber geht der zweite Typus wieder in den ersten über. Die einzelnen Stücke derselben Probe und auch dasselbe Stück nach verschieden langer Benutzung zeigen Unterschiede in der Gröfse der Ausschläge und der Länge der Perioden, die wohl darauf zurückzuführen sind, dafs der Stoff oder der Zustand, welcher die Schwingung des Chroms hervorruft, in dem Gufsstück verschieden verteilt sind. Es wird hierdurch die Untersuchung des Einflusses verschiedener Umstände auf die Länge und Amplitude der Perioden erschwert. (Z. physik. Ch. **35**. 204—56. 16/10.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Otto Bleier u. **Leopold Kohn**, *Über die Molekulargröfse und Dampfdichte des Schwefels.* I. Abhandlung (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33** 50; C. **1900**. I. 393). Während für die Molekulargröfse des gelösten Schwefels der Wert S_8 sicher gestellt erscheint, ist es auch durch die Unterss. von V. MEYER und H. BILTZ noch nicht möglich geworden, das gröfste Molekulargewicht, das gasförmiger Schwefel annimmt, sicher zu bestimmen. Die Vff. wollten diese Lücke durch Bestimmungen der Dampfdichte bei möglichst niederen Temperaturen ausfüllen. Direkte Bestimmungen bei so

Digitized by Google

tiefen Temperaturen auszuführen, daſs die Dampfdichten des Schwefels auch bei Wechsel der Temperatur konstant blieben, daſs also die ausschlieſsliche Ggw. von undissociierten Molekülen S_8 oder S_n im Dampf hätte nachgewiesen werden können, gelang nicht, auch wenn durch Druckverminderung Dampf von nur 180° untersucht wurde. Dagegen konnte ein Aufschluſs über die Maximalgröſse des Schwefelmoleküls gewonnen werden, wenn gezeigt werden konnte, daſs bei gleicher Temperatur und allmählich gesteigertem Drucke die Dichte des Schwefeldampfes sich dem Werte 8 bezogen auf $O_2 = 1$ immer mehr aber asymptotisch nähere, so daſs auch bei unendlicher Druckvermehrung dieser Wert nicht überschritten wird.

Die Vff. bedienten sich für die Bestimmungen der von ihnen (Monatshefte f. Chemie **20**. 505. 909; C. **99**. II. 737; **1900**. I. 385) ausgebildeten Methode. Da diese Methode ebenfalls auf Gasverdrängung beruht, kam es darauf an, sie so zu gestalten, daſs sie von den Fehlern frei wurde, die die Methode in der von V. Meyer und H. Biltz benutzten Form zur genaueren Unters. der Dissociation von Gasen ungeeignet machen. Es besteht der wesentliche Vorzug der Methode der Vff. darin, daſs dabei nicht nur die Menge des Dampfes, sondern in gleichem Verhältnis auch die Menge des inaktiven Gases gesteigert werden kann, so daſs bei zwei Bestimmungen unter verschiedenen Drucken die Durchschnittsdrucke des Dampfes in demselben Verhältnis stehen wie die Gesamtdrucke. Die wirklichen Drucke des Schwefeldampfes sind in den verschiedenen Schichten verschieden. Durch den Umstand, daſs bei den niedrigen Temperaturen die Dissociation des Schwefeldampfes jedenfalls nicht sehr groſs ist, war es möglich, nicht nur die relativen Durchschnittsdrucke, sondern auch ihre absoluten Werte zwar nicht direkt zu bestimmen, aber doch innerhalb zweier Grenzwerte festzulegen, die einander so genähert werden konnten, daſs die wahren Werte mit ziemlicher Genauigkeit ermittelt wurden. Die experimentellen Fehler wurden sehr klein gemacht.

Es wurde durch fünf Versuchsreihen, bei 310°, 262°, 236°, 214° u. 192° bewiesen, daſs bei Zunahme des Druckes die Dampfdichte steigt, aber bei den gröſseren Drucken nur sehr langsam, so daſs ein Überschreiten des Wertes für S_8 auch bei Extrapolation der Kurven auf unendlich groſse Werte nicht zu erwarten ist. Der Grenzwert, dem sich die DD. asymptotisch nähert, ist in allen Versuchsreihen 8. Das undissociierte Schwefelmolekül besteht demnach aus 8 Atomen. Riecke (Z. physik. Ch. **6**. 429; C. **91**. I. 120) hatte aus den Versuchen von Biltz den Schluſs gezogen, daſs in einem gewissen Druckintervall die DD. des Schwefels konstant bleibt und dem Molekül S_8 entspricht. In diesem Intervall sind aber in den Versuchen von Biltz die Versuchsfehler besonders groſs, so daſs der Schluſs auf die Konstanz der DD. sehr unsicher ist. Die Verss. der Vff. geben keinen Anhalt für die Existenz des Intervalls von konstanter DD., können aber auch nicht zur direkten Widerlegung der Ansicht von Riecke benutzt werden. Die Versuche in dieser Richtung sollen fortgesetzt werden. (Monatshefte f. Chemie **21**. 575—620. [3/5.*] Wien. Lab. von Lieben.) Bodländer.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Die Einwirkung alkalischer Hydroxyde, von Wasser und von Wasserstoffsuperoxyd auf Stickstoffjodid.* Bei der Einw. von Alkalien und W. auf Stickstoffjodid finden stets zwei Rkk. gleichzeitig statt, deren Verhältnis zu einander von den Bedingungen der Rk. abhängt. Die Hauptreaktion ist eine Hydrolyse, und ihre Prodd. sind Ammoniak und Alkalihypojodit. Diese Hypojodite sind jedoch unbeständig und gehen in Jodit und Jodat über:

$$N_2H_2J_2 + 3KOH = 2NH_3 + 3KOJ = 2NH_3 + 2KJ + KJO_3.$$

Zu gleicher Zeit zerfällt ein Teil des Jodstickstoffs unter dem Einfluſs des Lichtes in Stickstoff und Jodwasserstoff:

$$N_2H_2J_2 = N_2 + 2HJ.$$

Digitized by Google

Ebenso wirken Ammoniak und die Hydroxyde der alkalischen Erden. Auch W. wirkt analog, aber hier bildet sich noch aus unterjodiger S. und Jodwasserstoff Jod und Jodsäure:

$$N_2H_2J_2 + 3H_2O = 2NH_3 + 3HOJ,$$
$$N_2H_2J_2 = N_2 + 3HJ,$$
$$HOJ + HJ = J_2 + H_2O,$$
$$15HOJ = 10HJ + 5HJO_3 = 6J_2 + 3HJO_3 + 6H_2O.$$

Mit Wasserstoffsuperoxyd reagiert Jodstickstoff in Ggw. von Kaliumhydrat zum Teil, wie mit Alkali allein unter B. von Ammoniak u. Kaliumhypojodit. Das Hypojodit zerfällt zum kleinen Teil in Jodit und Jodat, der gröfsere Teil reagiert unter Entwickelung von Sauerstoff:

$$KOJ + H_2O_2 = KJ + O_2 + H_2O.$$

Ist kein Alkali zugegen, so wirkt Wasserstoffsuperoxyd ähnlich, aber durch weitere Rk. von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodwasserstoff entsteht Jod. Im weiteren Verlauf der Arbeit sind alle diese Rkk. quantitativ verfolgt. (Amer. Chem. J. **24**. 318—30. Oktober. London. Chem. Lab. St. Bartholomew's Hospital and College.)

Posner.

F. D. Chattaway und **H. P. Stevens**, *Die Einwirkung von Säuren auf Stickstoffjodid.* Verdünnte SS. bewirken zunächst bei der Einw. auf Jodstickstoff Hydrolyse. Es entsteht unterjodige S. und Ammoniak, der sich mit der zugesetzten S. verbindet:

$$N_2H_2J_2 + \text{Säure} + 3H_2O = (2NH_3 + \text{Säure}) + 3HOJ.$$

Die weitere Rk. hängt von der Natur der zugesetzten S. ab. Bei Ggw. von SS., wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Essigsäure, die auf unterjodige S. nicht einwirken, tritt Umsetzung in Jodwasserstoff und Jodsäure ein, sowie durch Umsetzung der beiden letzteren B. von freiem Jod:

$$15HOJ = 10HJ + 5HJO_3 = 6J_2 + 6H_2O + 3HJO_3.$$

Tritt jedoch zwischen der angewandten S. und unterjodiger S. Rk. ein, so hängt die Natur der Endprodd. natürlich von der zugesetzten Säure ab. Jodwasserstoff liefert Jod:

$$HOJ + HJ = J_2 + H_2O.$$

Salzsäure giebt Jodmonochlorid:

$$HOJ + HCl = JCl + H_2O.$$

Cyanwasserstoff bildet Jodcyan:

$$HOJ + HNC = JNC + H_2O.$$

(Amer. Chem. J. **24**. 330—41. Oktober. London. Chem. Lab. St. Bartholomew's Hospital and College.)

Posner.

F. D. Chattaway u. **K. J. P. Orton**, *Die Bildung und Konstitution des Stickstoffjodids.* In den vorhergehenden Arbeiten ist gezeigt worden, dafs Jodstickstoff eine vollkommen definierte chemische Verb. ist, die krystallinisch erhalten werden kann. Die Rkk. des Jodstickstoffs zeigen, dafs in demselben weder Jod, noch Jodwasserstoff in loser, molekularer Verb. vorhanden sind, wie bei den Perjodiden und Säurejodiden. Jedes Atom Jod ist monovalent und direkt an Stickstoff gebunden. Schönbein hat früher gefunden, dafs bei der Einw. von Jod auf Kaliumhydrat, Soda und Ammoniak die ersten Prodd. stets Jodit und Hypojodit sind, und nimmt an, dafs der Jodstickstoff durch Zers. von Ammoniumhypojodit und nicht durch direkte Substitution entsteht. Um dies aufzuklären, studieren die Vff. die Einw. von Jod und Jodmonochlorid auf Ammoniak quantitativ. Hiernach finden folgende Umsetzungen statt:

Digitized by Google

$$J_2 + 2NH_4OH = NH_4J + NH_4OJ,$$
$$JCl + 2NH_4OH = NH_4Cl + NH_4OJ,$$
$$3NH_4OJ = N_2H_3J_3 + 2H_2O + NH_4OH.$$

Andererseits zeigt sich, daſs Jodstickstoff mit Ammoniak Ammoniumhypojodit liefert. Die durch die letzte Gleichung ausgedrückte Rk. ist also umkehrbar. Bestimmte Schlüsse auf die Konstitution des Jodstickstoffs lieſsen sich nicht machen, doch sind sehr wahrscheinlich die beiden Stickstoffatome aneinander gebunden und die Formel des Jodstickstoffs entweder $H_2N{=}NJ_2$ oder $JH_2N : NHJ_2$. (Amer. Chem. J. **24**. 342—55. Oktober. London. Chem. Lab. St. Bartholomew's Hospital and College.) Posner.

B. Neumann, *Siliciummetall. Analyse und Reinheit der Handelssorten.* Das im elektrischen Ofen erhaltene metallische Silicium bildet geschmolzene Stücke mit grauen, metallglänzenden Bruchflächen. Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Eisen als Metall oder Ferrosilicium, nicht als Carbid, Aluminium als Metall oder Carbid, Calcium als Carbid, freie SiO_2 und Siliciumcarbid. Zur Unters. wird das Metall im Achatmörser zerrieben u. zerbröckelt. Man löst nun in einer ca. 200 ccm fassenden Silberschale 8—10 g Ätznatron in ungefähr der 10-fachen Menge W. und trägt in die h. Lg. nach und nach 1 g, bei unreinen Sorten nur 0,5 g, der Substanz ein, bedeckt mit einem Uhrglase, erhitzt bis zum Aufhören der Gasentw., verd., filtriert und wäscht bis zum Verschwinden der alkal. Rk. aus. Der Filterrückstand enthält die Verunreinigungen, bis auf einen Teil des Aluminiums. Man behandelt das Filter mit h. HCl und trennt im Filtrat Fe, Al, Ca, Mg. Den noch verbliebenen Filterrückstand glüht man im Platintiegel und wägt ihn, er enthält hauptsächlich SiO_2, daneben $SiFe_2$ u. SiC. In ihm wird event. Ferrosilicium durch Königswasser zerstört, das Eisen im Filtrat oder nur aus der Gewichtsabnahme bestimmt, SiO_2 mit Flufssäure verflüchtigt, worauf SiC als roter Beschlag zurückbleibt.

Zur Bestimmung des mit Ätznatron in Lg. gegangenen Teiles Aluminium leitet man CO_2 in die w. Lg. ein oder übersättigt mit HCl, dann mit NH_3 u. kocht auf. In beiden Fällen scheidet man die mit ausgefallene SiO_2 durch Eindampfen mit HCl ab, filtriert u. giebt das Filtrat zur ersten Lg. des Filterrückstandes. Eine Fehlerquelle bei der Analyse ist die Löslichkeit vorhandener SiO_2 in Natronlauge, so daſs vermutlich nicht die Gesamtmenge der thatsächlich vorhandenen SiO_2 sich im Rückstande auf dem Filter wiederfindet.

In 9 Siliciumsorten des Handels, welche im elektrischen Ofen gewonnen waren, fand Vf. 70,67—96,66% Si, 0,10—3,57% Fe, 0,14—0,77% Al, 0,18—1,42% Ca, 2,08 bis 23,75% Rückstand mit 0—1,35% Fe_2Si, 0—9,54% SiO_2, 2,65—16,40% SiC. Auf chemischem Wege gewonnenes Silicium in Graphitform hatte 97,51% Si, 0,04% Fe, 2,45% Rückstand, in Krystallen: 96,28% Si, 0,02% Fe, 3,70% Rückstand, amorphes: 95,66% Si, 0,52% Fe, 0,09% Al, 3,73% Rückstand mit 1,78% SiO_2 u. 1,95% SiC. (Chem.-Ztg. **24**. 869—70. u. 888—89. 10/10. u. 13/10.) Woy.

W. Gaus, *Über den Einfluſs von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung.* Die Hypothese von Abegg u. Bodländer, daſs die Neigung der Stoffe zur Komplexbildung als Maſs der Elektroaffinität der Ionenbildner gelten könne, hat Vf. durch eine Unters. *komplexer Ammoniaksalze* zu prüfen versucht. Um den Grad der Neigung solcher Komplexe zur Addition von Ammoniak zu bestimmen, untersuchte er deren *Ammoniakpartialdrucke in wässeriger Lösung* in der Weise, daſs er zu wss. Ammoniaklsgg. von bekanntem Ammoniakpartialdruck die verschiedenen zu untersuchenden Metallsalze hinzusetzte, soweit sie keine bleibenden Ndd. bildeten, und deren Ammoniakpartialdrucke bestimmte. Die Erniedrigung des Drucks gegenüber dem Ammoniakdruck reiner Ammoniaklsg. giebt dann ein Maſs für die Neigung der Kationen, Ammoniak zu addieren.

Digitized by Google

Die für diese Zwecke angewandte Methode war die von GAHL (Z. physik. Ch. **33**. 178; C. **1900**. I. 1061) beschriebene; das übergeführte Ammoniak wurde aus der Abnahme der Leitfähigkeit der vorgelegten Salzsäure bestimmt, welche dasselbe absorbierte. Die Resultate der beobachteten Dampfdruckänderungen (ΔD) sind in nachstehender Tabelle in Millimetern Queckailber zusammengestellt; dieselben sind meist in 0,4-fach normaler Konzentration bestimmt:

Zugesetztes Salz	Konzentr. Mol./l	ΔD	Zugesetztes Salz	Konzentr. Mol./l	ΔD
NaOH	0,4	+1,51	NH_4CNS . .	0,4	—0,27
KCl	„	+1,00	$SrCl_2$ . . .	„	—0,29
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$ . .	„	+0,97	$CaCl_2$ . . .	„	—0,77
$^1/_2(NH_4)_2C_2O_4$ . .	„	+0,82	$MgCl_2$ . . .	„	—2,01
NaCl	„	+0,79	$CuSO_4$ . . .	0,0982	—5,02
$^1/_2(NH_4)_2C_4H_4O_6$.	„	+0,38	$CuSO_4$ . . .	0,0491	—2,49
NH_4Cl	„	+0,09	Cu'Cl . . .	0,02	—0,44
NH_4NO_3 . . .	„	—0,02	AgCl . . .	0,0491	—1,39
$BaCl_2$	„	—0,02	$ZnSO_4$ . . .	0,01	—0,44
NH_4J	„	—0,25	$CdSO_4$ . . .	0,01	—0,52

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, daſs sich der erniedrigenden Wirkung der Komplexbildung noch eine unter Umständen erheblich erhöhende Wirkung superponiert, die im wesentlichen auf die von ROTHMUND studierte Löslichkeitserniedrigung (Dampfdruckerhöhung) zurückzuführen sein dürfte. — Da die Vergleichbarkeit der Resultate bei äquivalenten Konzentrationen der Komplexkomponenten nur dann eine vollständige ist, wenn die Komplexe von gleichem Typus sind, und da, letzterer Bedingung zu genügen, bis jetzt nur in beschränktem Maſse möglich ist, so können obige Resultate auch nur qualitativ eine befriedigende Bestätigung der ABEGG-BODLÄNDER'schen Ansichten bilden, während die quantitativen Resultate noch der Erweiterung bedürfen. (Z. anorg. Ch. **25**. 236—64. 12/10. [31/7.] Phys.-chem. Abtlg. Univ.-Lab. Breslau.) RUFF.

E. T. Allen und **H. F. Rogers**, *Die Einwirkung von kaustischen Hydroxyden auf Aluminium.* Die Vff. untersuchen die Einw. von Kalium-, Natrium-, Lithium-, Barium-, Strontium- u. Calciumhydroxyd auf Aluminium. Alle diese Verbb. wirken auf das Metall in der Kälte ein. Die Prodd. gehören verschiedenen Typen an, je nach der chemischen Natur der Hydroxyde und den Versuchsbedingungen. Die Aluminate leiten sich, mit einer Ausnahme, von den drei Hydroxyden des Aluminiums ab. Diese Ausnahme ist das wasserfreie Lithium, das nicht direkt auf nassem Wege entsteht:

$Al(OH)_3$	$Al_2H_4O_5$	AlO_2H	($Al_4H_2O_7$?)
$Ba_3(AlO_3)_2$	$Ba_2Al_2O_5$	$Ba(AlO_2)_2$	
$Sr_3(AlO_3)_2$		$Sr(AlO_2)_2$?	
$Ca_3(AlO_3)_2$	$Ca_2Al_2O_5$		
		$K_2(AlO_2)_2$	
		$Na_2(AlO_2)_2$	
		$LiH(AlO_2)_2$	$Li_2Al_4O_7$.

Die löslichsten Basen formen die am wenigsten beständigen Aluminate. Sie zers. sich mit W. unter B. von krystallinischem oder amorphem Aluminiumhydroxyd. Es wurden folgende Verbb. erhalten: *Kaliumaluminat*, $K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln; unl. in A.; l. in W. unter Zers. — *Natriumaluminat*, $Na_2Al_2O_4 \cdot 4H_2O$. Weiſses Pulver. — *Lithiumaluminat*, $LiH(AlO_2)_2 \cdot 5H_2O$. Weiſse, körnige Substanz. — *Bariumaluminat*. In heiſser Lsg. entsteht $Ba_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$. Mikro-

Digitized by Google

skopische, monokline Tafeln. In kalter Lsg. $Ba(AlO_2)_2 \cdot 5H_2O$. Weifses, amorphes Pulver. — *Strontiumaluminat*, $Sr_3(AlO_2)_2 \cdot 6H_2O$. Körnig-krystallinischer Nd. — *Calciumaluminat*, $Ca_3Al_2O_6 \cdot 7H_2O$. Weifse, mikroskopische, hexagonale Platten. Bei Anwendung von heifsem Kalkwasser erhält man $Ca_3(AlO_2)_2 \cdot 6H_2O$. Gleicht dem Strontiumaluminat. (Amer. Chem. J. **24**. 304—18. Oktober. Missouri. State School of Mines. Rolla.) POSNER.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften der Carbide des Neodyms und Praseodyms.* Darst.: Eine Mischung von 250 g Ne_2O_3 und 26 g Zuckerkohle, bezw. 250 g PrO_2 und 32 g Kohle wird, in üblicher Weise vorbereitet, 4 Minuten lang im elektrischen Ofen durch einen Strom von 900 Amp. u. 50 Volt erhitzt. Es resultiert hierbei ein geschmolzenes, meist sehr leicht auseinander fallendes Korn. — Eigenschaften: Das *Neodymcarbid*, NeC_2, besteht, u. Mkr. betrachtet, aus gelben, hexagonalen Lamellen, die etwas dunkler gefärbt sind, wie das Aluminiumcarbid; D. nahezu 5,15. Das *Praseodymcarbid*, PrC_2, besitzt gleichfalls ein krystallinisches Aussehen, dieselbe Farbe und die D. 5,10. Das Verhalten der beiden Carbide den chemischen Reagenzien gegenüber ist vom Vf. eingehend studiert und beschrieben worden. Hervorzuheben ist die Einw. des W. u. des NH_3. Durch W. werden beide Carbide bei gewöhnlicher Temperatur energisch unter reichlicher Gasentw. und Abscheidung der Hydrate zers. Das aus NeC_2 gebildete Hydrat ist grünlich weifs, das andere violett gefärbt. Aufserdem entsteht eine gewisse Menge flüssiger und fester KW-stoffe. Das bei der Einw. des W. sich entwickelnde Gas besteht in der Hauptmenge aus Acetylen, zum geringeren Teil aus Methan- und zum kleinsten Teil aus Äthylen-KW-stoffen. NH_3 reagiert bei 1200° mit beiden Carbiden, wobei sich das NeC_2 schwarz, das PrC_2 gelb färbt. Die Reaktionsprodd. entwickeln mit W. KW-stoffe und reichlich NH_3. Demnach existieren Nitride des Ne und Pr.

Analyse: Das Metall wurde durch Auflösen der Carbide in verd. HNO_3 und Glühen der erhaltenen Nitrate oder durch Fällen der schwach salpetersauren Lsg. mit Ammonoxalat und Glühen der Oxalate, der Kohlenstoff durch Verbrennen der Carbide in einem grofsen Überschufs von O bestimmt. — Vf. weist zum Schlufs darauf hin, dafs die drei Erdalkalimetallcarbide bei der Einw. von W. nur Acetylen, das Aluminiumcarbid nur Methan entwickeln, während die Carbide des zur Ceritgruppe gehörenden Ne und Pr ein Gemisch von KW-stoffen erzeugen, in dem Acetylen und Methan vorwiegen. Die Menge des von den Carbiden der Ceritgruppe entwickelten C_2H_2 nimmt vom Ce zum Ne ab; das durch Zers. des NeC_2 und PrC_2 entstehende Gasgemisch besitzt fast die gleiche Zus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 595—600. [15/10.*].) DÜSTERBEHN.

P. Lebeau, *Über das Eisensilicid*, $SiFe_2$, *und sein Vorkommen im käuflichen Ferrosilicium.* Nach demselben Verf., nach dem Vf. vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 933; C. **99**. I. 1063) die Verb. SiFe erhalten hatte, gelang ihm auch die Darst. des *Eisensilicids*, $SiFe_2$. Er erhitzte ein Gemisch von 150 g Fe und 300 g käuflichem, 10%ig. Kupfersilicid einige Stunden in einem mit Kohlenstaub ausgefütterten Porzellantiegel im Windofen, behandelte das geschm., bronzefarbene Reaktionsprod. mit 10%ig. HNO_3 und darauf die zurückgebliebene, aus verworrenen Krystallen von Eisensilicid bestehende M. nacheinander mit 10%ig. Natronlauge, HNO_3 und W. Glänzende, eisengraue, magnetische Oktaeder, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 621; C. **95**. II. 149) auf anderem Wege dargestellten $SiFe_2$ identisch waren. Dieses Eisensilicid ist in dem im elektrischen Ofen dargestellten, käuflichen, 10—20%ig. Ferrosilicium enthalten. Zur Isolierung des $SiFe_2$ wird das fein gepulverte Handelsprod. zunächst mit verd., dann mit kons. HNO_3 behandelt und schliefslich mit HNO_3 im Rohr erhitzt. Zurückblieb ein krystallinisches Pulver, das

Digitized by Google

annähernd die Zus. $SiFe_2$ besafs u. nie mehr als 20% Si enthielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 583—86. [8/10.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Emil Erlenmeyer jun., *Über die Analogie von O, N u. C in analoger Bindung.* Vf. stellt eine Anzahl von Beispielen zusammen, die erweisen, dafs in *organischen Verbindungen* die Beeinflussung durch benachbarte Gruppen nicht nur bei der *Hydroxylgruppe* zu Tage tritt, sondern analog bei den Gruppen NH_2, NH, CH_3, CH_2 u. CH statt hat; durch benachbarten Wasserstoff oder Alkyl werden sie stärker positiv, durch Sauerstoff schwächer positiv, sogar säureähnlich. *Doppelt gebundener Kohlenstoff* u. *dreifach gebundener Stickstoff* wirken in gleicher Weise auf die Funktion der Gruppen OH, NH_2 und NH ein; eine benachbarte Doppelbindung verstärkt den Säurecharakter der Alkohole so sehr, dafs die säureähnlichen Phenole entstehen; andererseits schwächt sie den basischen Charakter der *Amine* (in den Anilinen), und zwei benachbarte Doppelbindungen geben dem *Imid* (ein Pyrrol) Säureeigenschaften. Noch wirksamer ist die Gruppierung C ⋮ N, die an OH gebunden eine starke S. (Cyansäure) erzeugt und mit NH_2 verbunden (Cyanamid) einen säureähnlichen Körper liefert.

Anhäufung von Wasserstoff oder wasserstoffreichen Radikalen verändert die Eigenschaften der negativen Elemente O, N und C nach der positiven Seite hin während die Wegnahme von Wasserstoff die negative Natur wieder zu Tage treten läfst (vgl. NH_2 und N_2H). Vf. führt diese Betrachtungen weiter aus an Hand der Veränderungen, die die *Methylengruppe* durch benachbarte Gruppen erleidet. Er macht fernerhin auf einige eigentümliche Erscheinungen aufmerksam, so auf die trotz der starken Sauerstoffanhäufung geringe Acidität der *Kohlensäure* und darauf, dafs der Eintritt von O die schwache *Cyanwasserstoffsäure* zur starken Cyansäure macht, während derselbe Eintritt die *Chlorwasserstoffsäure* zur unterchlorigen S. abschwächt. Er zieht ferner die Leitfähigkeit der *α-Amidosäuren* heran zum Vergleich des Einflusses der verschiedenen Radikale auf ihre Säurenatur. (Bonn. März 1891.)

In einem Schlufswort macht Vf. besonders noch auf die Analogien, die durch gleiche *Verkettungsart* bei verschiedenartigen Verbb. hervorgerufen werden, aufmerksam (z. B. schwere Sprengbarkeit bei $CH_3CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ u. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, leichtere bei $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ und $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, noch leichtere bei $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ und $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$) und vervollständigt die Litteratur auf dem besprochenen Gebiet. (J. pr. Chem. [2] **62**. 145—65. 4/10. [Juni.] Strafsburg i/E.) RASSOW.

J. Meunier, *Über die explosiven Gemische aus Luft und den Dämpfen der Kohlenwasserstoffe der hauptsächlichsten organischen Reihen.* Vf. hat die KW-stoffmenge berechnet, die in der Mischung mit Luft enthalten sein mufs, damit eine exakte Verbrennung stattfinden, d. h. damit sich die Verbrennung durch die ganze M. fortpflanzen kann. — Gesättigte Reihe, C_nH_{2n+2}: Das zur Verbrennung der Glieder dieser Reihe nötige Volum O ist $(3n + 1)$ O, auf 22,32 l KW-stoff (Dampf) 11,16 l O. Das entsprechende Volum Luft ergiebt sich aus der Gleichung:

$$(3n + 1)\, 11{,}16 \times \frac{100}{21} = 159{,}4n + 53{,}1 \text{ l.}$$

Je gröfser der Wert n ist, um so beträchtlicher ist die zur exakten Verbrennung nötige Luftmenge. — Einfachere Verhältnisse ergeben sich, wenn man nicht die Volume, sondern die Gewichte der reagierenden Körper berechnet. Das Molekulargewicht der KW-stoffe C_nH_{2n+2} ist $14n + 2$, das Gewicht der zur Verbrennung

Digitized by Google

dieser Menge nötigen Luft (159,4 n + 53,1) 1,293 g und das Gewicht x des KW-stoffes, das in 100 Tln. eines exakt verbrennenden Gemisches enthalten sein mufs:

$$\frac{14n + 2}{14n + 2 + (159{,}4n + 53{,}1)\ 1{,}293\ g} = \frac{x}{100}$$

$$x = \frac{1400n + 200}{220n + 70{,}66}.$$

Der Wert x liegt in der Reihe C_nH_{2n+2}, wenn man von den drei ersten Gliedern, Methan, Äthan und Propan (5,40; 5,88; 6,03), absieht, zwischen 6,10 u. 6,25. Für $n = \infty$ (reiner Kohlenstoff) ist $x = 6{,}36$. Das Verhältnis 6,20 : 100 kann man also als das der im Petroleum enthaltenen KW-stoffe betrachten.

Äthylenreihe, C_nH_{2n}. Das zur Verbrennung der Glieder dieser Reihe notwendige Volum O ist:

$$n\,O_2 + \frac{2n}{2}\,O = 3n\,O$$

und das der Luft:

$$3n \times 11{,}16\ l \times \frac{100}{21} = 159{,}4n\ l.$$

Das Molekulargewicht dieser Reihe ist 14 n, x demnach:

$$\frac{14n}{220n} = \frac{x}{100};\ x = 6{,}36.$$

Der Wert 6,36 ist für alle Glieder derselbe und gleich dem für reinen Kohlenstoff gefundenen.

Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}. Für diese Reihe berechnet sich x zu:

$$\frac{1400n - 200}{220n - 70{,}66};$$

für Acetylen ist $x = 7{,}03$.

Benzolreihe, C_nH_{2n-6}. Die Berechnung von x erfolgt nach der Gleichung:

$$\frac{1400n - 600}{220n - 212}.$$

Für Bzl. und Toluol ist $x = 7{,}04$, bezw. 6,93. — Vf. beobachtete, dafs die Mischung aus Bzl. und Luft sich erst bei höherer Temperatur entzünden läfst, während die bedeutend schwereren Dämpfe der zur gesättigten Reihe gehörenden KW-stoffe sicher bei gewöhnlicher Temperatur entflammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 611—13. [15/10.*].) DÜSTERBEHN.

Iwan Kondakow, *Über das anormale Verhalten der Polyhaloidverbindungen zu alkoholischer Kalilauge* (vgl. J. pr. Chem. [2] **59**. 293; C. **99**. I. 1153). II. *Über das Verhalten des Tetramethyläthylendichlorids zu alkoholischer Kalilauge.* Die Verss. des Vf. zur Feststellung, ob durch alkoh. Kali aus *Tetramethylendibromid* überhaupt *Tetramethyläthylen* (COUTURIER, Ann. Chim. Phys. [6] **26**. 448) entsteht, waren nicht eindeutig, wegen der grofsen Schwierigkeiten, wirklich reines Dibromid zu gewinnen; sie wurden daher wiederholt mit dem leichter rein darstellbaren *Tetramethyläthylendichlorid*, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CCl(CH_3)_2$. Darst. Aus Pinakon durch Mischen mit bei — 20° gesättigter Salzsäure, oder durch Sättigen mit Chlorwasserstoff bei — 10° u. Stehenlassen bei Zimmertemperatur; Reinigung durch Sublimation. Krystalle F. 159°. Durch alkoh. Kalilauge bei 130—140° im Rohr entsteht daraus so gut wie kein Tetramethyläthylen, sondern neben einem Ä., Kp. 136—146° (siehe unten) hauptsächlich *Diisopropenyl*, $C_6H_{10} = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$. D^{20}_{20}. 0,7272. Kp. 69,5—72°. $n_D = 1{,}437\,515$. Molekularrefraktion gefunden 29,65, berechnet 28,93, stimmt eher für eine Substanz mit einer Doppelbindung. Dieselbe Verb., gewonnen

Digitized by Google

als Nebenprod. bei der Darst. des Pinakolins aus Pinakon durch Kochen mit Schwefelsäure von 10%, zeigte D^{20}. 0,7273; Kp_{772}. 69,5—70°; n_D = 1,437 717. Bildet mit Brom bei 0° neben wenig flüssigen Prodd. hauptsächlich *Diisopropenyltetrabromid*, $C_6H_{10}Br_4$; Krystalle aus Eg. oder Ä. F. 137°; in Ä. swl., in CS_2 u. h. Eg. ll. In PAe. und bei — 17° entsteht dagegen *Diisopropenyldibromid*, $C_6H_{10}Br_2$. Farblose, oder gelbliche Nadeln aus verdunstendem Ä. F. 47°. Riecht stark ätzend. Nebenher bildet sich etwas Öl. Krystalle und Öl gehen in Ä. oder PAe. bei gewöhnlicher Temperatur durch Brom in das Tetrabromid, F. 137°, über.

Tetramethyläthylen, C_6H_{12}. Darst. nach BAEYER-THIELE. D^{20}. 0,712. Kp. 73—74°. n_D = 1,412 83. Molekularrefraktion gefunden 29,41, berechnet 29,40.

Vf. nimmt an, daſs *Diisopropenyl* wegen seiner anormalen Molekularfraktion eine Doppelbindung in „potentiellen" Zustand hat; damit stimmt das Verhalten zu Brom. Durch alkoh. Kali bei 150° wird ein Teil des KW-stoffs polymerisiert zu einem Prod. ähnlich dem polymeren Styrol, der Rest bleibt unverändert. Vf. giebt eine Zusammenstellung des Verhaltens des *Butadiens* (1,3) u. seiner *Substitutionsprodukte* zu Brom (einige addieren 4 Br, einige nur 2 Br) u. bespricht die Theorien, die zur Erklärung dieses Verhaltens aufgestellt sind (vgl. THIELE, LIEBIG's Ann. **306**. 197; C. **99**. II. 38). Das *Diisopropylendibromid* vom F. 47° hat wahrscheinlich die Konstitution $CH_2Br \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2Br$ (analog dem Butadienbromid), denn bei der Oxydation mit Permanganat werden daraus erhalten: *Monobromaceton*, *Essigsäure*, *Ameisensäure* und zwei *bromhaltige Glykole*; die neutralen Prodd. entstehen nach den Gleichungen:

$$CH_2Br \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2Br + H_2O + O = CH_2Br \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Br;$$

$$CH_2Br \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Br + H_2O + O = 2\,CH_2Br \cdot C(OH)_2 \cdot CH_3;$$

$$CH_2Br \cdot C(OH)_2 \cdot CH_3 = H_2O + CH_2Br \cdot CO \cdot CH_3.$$

Die SS. sind Oxydationsprodd. des Monobromacetons. — *Glykol*, $C_6H_{12}O_2Br_2$. Darst. Wird den durch Dest. vom Bromaceton befreiten Oxydationsprodd. durch Ä. entzogen; dieser hinterläſst ein Gemisch von Prismen u. leichter löslichen schuppigen Blättchen (wenig; F. ca. 160°). Die Prismen zeigen, aus verd. A. krystallisiert, den F. 94°; besitzen kühlenden Geschmack. In h. W., A. von 30% ll., in absolutem A., Ä., Chlf. wl. Liefert bei weiterer Oxydation Monobromaceton u. Methylbromid.

Der bei der Behandlung des Tetramethyläthylendichlorids entstehende *Äther*, Kp. 136—146°, addiert zwei Atome Brom, liefert mit Halogenwasserstoffsäuren Dihaloide; wird durch Permanganat u. Luft oxydiert; beim Stehen mit verd. Schwefelsäure entstehen Pinakon, Pinakolin u. ein Aldehyd. Ist ein Gemisch eines primären und tertiären Äthers. (J. pr. Chem. [2] **62**. 166—88. 4/10. [14/7.] Dorpat. Lab. des pharmazeutischen Inst.) RASSOW.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XVII. **Theodor Curtius** und **Hans Clemm**, *Synthese des 1,3-Diaminopropans und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure, resp. Korksäure* Nach dem Verf. von CURTIUS haben Vff. aus den Estern der Glutar- und Korksäure die Hydrazide, Azide, Urethane (Harnstoffe) und die um zwei C-Atome ärmeren Amine hergestellt. Das nach dem Schema:

$$(CH_2)_6\langle^{CO_2R}_{CO_2R} \longrightarrow (CH_2)_6\langle^{CO \cdot NHNH_2}_{CO \cdot NHNH_2} \longrightarrow (CH_2)_6\langle^{CON_3}_{CON_3} \longrightarrow (CH_2)_6\langle^{NHCO_2R}_{NHCO_2R}$$

$$\text{oder } (CH_2)_6\langle^{NH}_{NH}\rangle CO \longrightarrow (CH_2)_6\langle^{NH_2}_{NH_2}$$

gebildete *1,6-Diaminohexan* erwies sich nach dem F. 157—158° der Dibenzoylverb. als nicht identisch mit einer analog zusammengesetzten Verb., die GARCIA aus faulendem Fleisch als Benzoylverb. vom F. 125° isoliert hat (Ztschr. physiol. Ch. **17**. 543; C. **93**. I. 836); da Stereoisomerie nicht möglich ist, und das aus der Korksäure

Digitized by Google

gewonnene Diamin sicher normale Struktur hat, muſs die GARCIA'sche Verb., die übrigens früher und später (vergl. GULEWITSCH, Ztschr. physiol. Ch. **20**. 287) nicht gefunden wurde, ein Stereoisomeres sein. — Das aus *Glutarsäureazid* hervorgehende *Trimethylendiamindiäthylurethan* liefert bei der Hydrolyse ein *Diaminopropan*, welches mit dem von STRACHE hergestellten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2965; C. **88**. II. 1304) übereinstimmt. Bei der Behandlung von feuchtem Korksäureazid mit A. entsteht ein Derivat, das zugleich Harnstoff und Methan ist, indem zuerst auf 1 Mol. Azid je 1 Mol. W. und A. einwirkt und das resultierende Carbaminsäurederivat weiterhin unter Verlust von Kohlensäure und W. in die gemischte Verb. übergeht:

$$N_3 \cdot CO(CH_2)_6 \cdot CO \cdot N_3 + H_2O + C_2H_5OH = C_2H_5O \cdot CO \cdot NH(CH_2)_6 \cdot NH \cdot CO_2H + 2N_2,$$

$$2C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH(CH_2)_6 \cdot NH \cdot CO_2H = CO_2 + H_2O + CO[NH(CH_2)_6 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5]_2.$$

Hexamethylendiamin ähnelt in Salzen u. Verbb. sehr dem Pentamethylendiamin. Der F. der n-primären Diamine liegt, wie in der Reihe der Dicarbonsäuren, bei den Verbb. mit paarer Kohlenstoffzahl höher als bei denen mit unpaarer:

	F. Grade	Kp. Grade		F.	Kp. Grade
Diamid	1,4	113,5	Methylendiamin . .	?	?
Äthylendiamin . . .	8,5	116,5	Trimethylendiamin .	fl.	135—136
Tetramethylendiamin	27—28	158—167	Pentamethylendiamin	fl.	178—179
Hexamethylendiamin	42	196			

Experimentelles. *Derivate der Glutarsäure. Glutarsäuredihydrazid*, $C_5H_{12}O_2N_4 = (CH_2)_3(CONH \cdot NH_2)_2$. B. Aus Glutarsäureäthylester beim Eintragen in $2^1/_2$ Mol. sd. Hydrazinhydrat. Groſse, seidenglänzende Blätter aus verd. A., F. 176°. In W. und SS. ll., in A. und Chlf. etwas l., in Ä. und Lg. unl. Reduziert Silberlösung in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. beim Erwärmen. Wird durch h. SS. und Alkalien verseift. Giebt ein krystallinisches Chlorhydrat. — *Dibenzalglutarsäuredihydrazid*, $C_{19}H_{20}O_2N_4 = (CH_2)_3(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus dem Hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd. Kleine Nädelchen aus Eg., F. 231—232°. Wird durch SS. und Alkalien zers. — *Glutarsäurediazid*, $(CH_2)_3(CON_3)_2$. B. Aus dem salzsauren Hydrazid in W. durch Natriumnitrit in Ggw. von Ä. Wasserhelles, ziemlich leicht bewegliches, stechend riechendes Öl. Explodiert beim Erhitzen, auch unter W., sehr heftig. Wird durch Alkalien unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure gespalten. — *Trimethylendiäthylurethan*, $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_2)_3(NH \cdot CO \cdot OC_2H_5)_2$. B. Aus Glutarazid beim Erwärmen mit A. unter heftiger N_2-Entw. Zähes Öl, das in der Kältemischung zu wachsähnlichen Krystallen erstarrt, Kp. 290—300° unter starker Zers. — *Trimethylenharnstoff*, $(CH_2)_3{<}^{NH}_{NH}{>}CO$ (?). B. Aus Glutarsäureazid beim Erwärmen mit W. in sehr kleinen Portionen. Tannenzweigähnliche Krystalle, F. 250°. — *Dibenzoyldiaminopropan*, $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_2)_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus Trimethylenurethan durch Spalten mit konz. Salzsäure bei 100—110° und Behandeln des salzsauren Trimethylendiamins mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Krystalle aus A., F. 147—148°.

Derivate der Korksäure. Korksäuredihydrazid, $C_8H_{18}O_2N_4 = (CH_2)_6(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. B. Aus Korksäurediäthylester (Kp_{43}. 184°) u. $2^1/_2$ Mol. sd. Hydrazinhydrat. Groſse, farblose, glänzende, klinobasische Blätter aus viel verd. A., F. 185—186°. In Eg. und h. A. l., in h. W. ll. Wird durch h. SS. u. Alkalien gespalten. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. in der Wärme. — *Di-*

Digitized by Google

benzalkorksäuredihydrazid, $C_{22}H_{26}O_2N_4 = (CH_2)_6(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus dem Hydrazid durch Schütteln mit Benzaldehyd und W. Kleine, weifse Nädelchen aus Eg., F. 197°. In A., Bzl., Aceton wl., in Ä. und Lg. wl. Wird durch k. konz. SS. und Alkalien gespalten. — *Korksäurediazid*, $C_8H_{12}O_2N_6 = (CH_2)_6(CO \cdot N_3)_2$. B. Aus dem Hydrazid durch Natriumnitrit in verd. Essigsäure oder Salzsäure als mkr. Nd. Derbe Krystalle aus Ä. oder Aceton, F. 25°. In W. unl., in A., Ä., Aceton l. Zers. sich beim Aufbewahren, verpufft beim Erhitzen. Liefert mit alkoh. Ammoniak *Korksäureamid*, $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_2)_6(CO \cdot NH_2)_2$. Krystalle aus A., F. 216°.

Hexamethylendicarbaminsäuredianilid, $C_{20}H_{26}O_2N_4 = (CH_2)_6(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus Korksäurediazid und Anilin in h. Ä. oder A. Lange, dünne, farbl. Prismen aus A., F. 220°. Liefert mit Salzsäure im Rohr Diaminohexan. — *Hexamethylendiäthylurethan*, $C_{12}H_{24}O_4N_2 = (CH_2)_6(NH \cdot CO \cdot OC_2H_5)_2$. B. Aus trockenem Korksäureazid und absol. A. Glänzende, farblose, zolllange Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 84°. Mit A. mischbar, in Chlf., Aceton und Bzl. ll., in Ä. und Lg. l., in W. unl. Löst sich in SS., nicht in Alkalien. — *Hexamethylenharnstoff*, $C_7H_{14}ON_2 = (CH_2)_6{<}^{NH}_{NH}{>}CO$ B. Aus Korksäureazid durch sd. W. als zähe, blätterige M., die nach dem Auskochen mit W., A. und Ä. bei ca. 290° schmolz. In den meisten Mitteln zwl. Wird durch Salzsäure im Rohr zu Hexamethylendiamin gespalten. — *s-Dihexamethylendiäthyldiurethanharnstoff*, $C_{19}H_{38}O_5N_4 = CO[NH(CH_2)_6 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5]_2$. B. Aus feuchtem Korksäureazid und A., neben dem Urethan, das durch Lg. entfernt wird. Farblose Krystalle aus verd. A., F. 132°. In h. W. etwas l., in h. A. sll. Giebt mit Eg. ein Salz.

1,6-Diaminohexan, $C_6H_{16}N_2 = (CH_2)_6(NH_2)_2$. B. Aus Hexamethylendiäthylurethan durch sd. Salzsäure; Zerlegung der sehr konz. Lsg. des Chlorhydrats durch festes Kali und Chlf. Farblose, seidenglänzende Krystallblätter, Kp_{20}. 100°, Kp. 196° unter geringer Zers. In W., Chlf. ll., in Ä. und Bzl. etwas l. Zieht CO_2 aus der Luft an. Wirkt harnsäurelösend und ist kaum giftig. Giebt mit Jodjodkaliumlsg. einen dunkelgrünen, aus A. in braunen Nadeln fallenden zersetzlichen Nd. — $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln aus A., F. 240°; in W. ll., in Ä. unl. Giebt mit Kaliumwismutjodid einen Nd. von roten Nädelchen, mit Phosphormolybdänsäure eine amorphe, krystallinisch werdende Fällung. — $(C_6H_{16}N_2) \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$; zolllange, lanzettförmige Blätter aus W., F. 228—230° unter Zers. — $C_6H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$; orangefarbene Blätter oder Prismen aus W.; Zers. bei 222—224°. — $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HAuCl_4 + xH_2O$; lange, derbe, glänzende Prismen aus W.; wird im Exsikkator wasserfrei. — $C_6H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$; B. durch wss. Pikrinsäure; zentimeterlange, gelbe Prismen, F. 200°. — $C_6H_{16}N_2 \cdot 2C_2O_7H_2 + H_2O$; B. durch alkoh. Oxalsäure; Nadeln aus verd. A., F. 168°. — *Diacetyl-1,6-diaminohexan*, $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_2)_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Durch Essigsäureanhydrid beim Kochen. Niedliche Nädelchen aus Bzl., F. 125 bis 126°. In W. und organischen Mitteln aufser Lg. und Bzl. ll. — *Dibenzoyl-1,6-diaminohexan*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 = (CH_2)_6(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus Diaminohexan durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Tafelförmige, farblose Krystalle aus Bzl., F. 157 bis 158°. In Ä. swl., in h. Chlf. und Aceton l., in A. sll. — Versa. zur Darst. des Hexamethylenimins sind im Gange. (J. pr. Chem. [2] **62**. 189—211. 4/10. [Jan. 1896]. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XVIII. **Wilhelm Steller**, *Synthese des 1,8-Diaminooktans aus dem Azid der Sebacinsäure.* Die Umwandlung des *Sebacinsäureesters* zum *Hydrazid* u. *Azid* verläuft wie die des Korksäureesters (vgl. das vorstehende Ref.); auch hier bildet sich aus nicht ganz trockenem Azid durch Alkohol ein Produkt, das zu gleicher Zeit Urethan und Harnstoff ist, $CO[NH(CH_2)_8 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Das *Urethan* wird schon durch sd. Salzsäure, Harnstoff u. Urethanharnstoff erst bei höherer Temperatur gespalten. Das *Oktomethylen-*

Digitized by Google

diamin war identisch mit dem von VAN BREUKELEVEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 34) aus Sebacinsäureamid nach HOFMANN's Methode gewonnenen; es ähnelt sehr dem Hexamethylendiamin; es ist eine krystallinische Substanz von starkem Spermageruch und grofser Neigung, CO_2 aus der Luft anzuziehen. Das aus dem Diamin durch HNO_2 gewonnene *Oktomethylenglykol* liefs sich nicht gut charakterisieren; die Verss. zur Darst. des Oktomethylenimins sind im Gang. — Sebacinsäurehydrazid wird durch Jod in *sekundäres Hydrazid* verwandelt:

$$5(CH_2)_8(CO\cdot NH\cdot NH_2) + 2J_2 = 5(CH_2)_8\begin{matrix}CO-NH\\ |\\ CO-NH\end{matrix} + N_2 + 4N_2H_5J.$$

Experimentelles. *Sebacinsäuredihydrazid*, $C_{10}H_{22}O_2N_4 = (CH_2)_8(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. B. Aus Sebacinsäurediäthylester (Kp_{20}. 196°) beim Kochen mit $2^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat. Schöne, glänzende, rhombische Blätter aus W. F. 184—185°. In h. W. und h. verd. A. ll., in verd. Essigsäure und verd. Mineralsäuren ll., in Chlf. und Bzl. wl.; in k. W. und Ä. unl. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Wird durch sd. Salzsäure gespalten. $C_{10}H_{24}O_2N_4\cdot 2HCl$; B. in A., rhombische Krystalle; F. 250° unter Zers.; in absol. A. unl. — *Dibenzalsebacinsäuredihydrazid*, $C_{24}H_{30}O_2N_4 = (CH_2)_8(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. B. Aus dem Hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd und sehr verd. Salzsäure. Schöne, moosartige Gebilde aus verd. A. F. 158—159°. In A. und Eg. l., in Bzl., Chlf., Aceton etwas l., in Lg. swl., in W. und Ä. unl. — *Tetrabenzoylsebacinsäuredihydrazid*, $C_{38}H_{38}O_6N_4 = (CH_2)_8[CO\cdot N_2H(CO\cdot C_6H_5)_2]_2$. B. Aus dem Hydrazid durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Krystalle aus Eg. F. 250°. In W. und h. Eg. l., in A., Ä., Bzl., Chlf. swl. — *s-Sekundäres Sebacinsäurehydraxin*, $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_2)_8\begin{matrix}CO\cdot NH\\ |\\ CO\cdot NH\end{matrix}$. B. Aus dem Dihydrazid durch Jod in sd. A. Flocken farbloser Krystalle aus verd. A. F. 142°. In W. und Lg. unl., in h. A., Bzl., Aceton wl.

Sebacinsäurediazid, $C_{10}H_{16}O_2N_6 = (CH_2)_8(CO\cdot N_3)_2$. B. Aus dem salzsauren Hydrazid durch Natriumnitrit in k. W. Weifse, flockige Masse. F. 33—34°. In A. ll., in Ä. wl., in W. unl. Zers. beim Stehen; verpufft nur schwach beim Erhitzen. Giebt mit Anilin Oktomethylendicarbaminsäuredianilid; mit W. den Harnstoff und mit A. das Urethan des Oktomethylendiamins. — *Oktomethylendicarbaminsäuredianilid*, $C_{22}H_{30}O_2N_4 = (CH_2)_8(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. B. Aus Sebacinsäurediazid durch Anilin in sd. A. Rechtwinklige, flache Nadeln aus Anilin. F. 206—207°. In den meisten Lösungsmitteln unl. Wird durch konz. Salzsäure im Rohr zu Oktomethylendiamin, CO_2 u. Anilin gespalten. — *Oktomethylenharnstoff*, $C_9H_{18}ON_2 = (CH_2)_8\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}>CO$. B. Aus Sebacinsäurediazid durch sd. W. Bläulichweifses, körniges Pulver. Zers. gegen 216° ohne F. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. In sd. konz. Salzsäure ohne Zers. l.; wird erst bei 130° im Rohr zu Oktomethylendiamin gespalten. — *s-Dioktomethylendiäthylurethanharnstoff*, $C_{28}H_{46}O_5N_4 = CO[NH\cdot(CH_2)_8\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. B. Aus feuchtem Sebacinsäurediazid durch sd. A. Gallertartige Ausscheidung aus Bzl.-Lg. F. 132—133°. In A., Bzl., Aceton, Eg. u. sd. konz. Salzsäure l., in Lg. und Chlf. wl., in W. unl. — *Oktomethylendiäthylurethan*, $C_{14}H_{28}O_4Na = (CH_2)_8(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Sebacinsäurediazid durch sd. absoluten A. Federartige Krystallaggregate aus Bzl. F. 78—80°. In A., Bzl., Chlf., Aceton, Eg. ll., in Lg. wl., in W. und Ä. unl. Wird durch kurzes Kochen mit Salzsäure nicht zers. — *Oktomethylendimethylurethan*, $C_{12}H_{24}O_4N_2 = (CH_2)_8(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. B. Durch sd. entwässerten Holzgeist. Federartige Aggregate aus Methylalkohol. F. 114—115°. Der Äthylverb. ähnlich.

Oktomethylendiamin, $C_8H_{20}N_2 = (CH_2)_8\cdot(NH_2)_2$. B. Aus dem Harnstoff und

Digitized by Google

den Urethanen des Oktomethylens durch konz. Salzsäure bei 130° und Zerlegung der konz. Lsg. des Chlorhydrats durch Ätzkali u. Chlf. Schneeweiße Krystallmasse. F. 50—51°. Kp_{760}. 225—226°; Kp_{20}. 130—140°. In W., A., Ä., Aceton, Chlf. ll., in k. Bzl. und Lg. wl. Zieht begierig Kohlensäure an; riecht intensiv spermaartig. $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl$, sternförmig gruppierte, kleine Nadeln aus A.; in W. ll., in A. wl., in Ä. unl. $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$; schöne, schwach rosagefärbte, farnartige Büschel aus W. Zers. bei 189—191°; in W. wl. $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HAuCl_4$; goldgelbe, rechtwinklige, vierkantige, mkr. Prismen; Zers. 188—189°. Kadmiumchloridverb., kleine, weiße Büschel aus W. $C_8H_{20}N_2 \cdot C_2O_4H_2$; B. durch Oxalsäure in verd. A.; glänzende, weiße Schuppen. F. 223°. $C_8H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$; B. durch wss. Pikrinsäure; gelbe Krystallfäden. F. 182—183°. — *Dibenzoyloktomethylendiamin*, $C_{22}H_{28}O_2N_2 = (CH_2)_8(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus dem salzsauren Diamin durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Seidenglänzende, astartig verzweigte Fäden aus verd. A. F. 140°. In A. u. h. Eg. l., in Aceton u. Chlf. etwas l., in Bzl. swl., in W. u. Ä. swl. — Oktomethylendiaminchlorhydrat wird durch Natriumnitrit und Salzsäure erst in der Wärme angegriffen unter B. eines nach Oktylalkohol riechenden Öles *(Oktomethylenglykol?)*. (J. pr. Chem. [2] **62**. 212—31. 4/10. [Sommer 1896] Kiel.) RASSOW.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XIX. **Th. Curtius u. A. Hesse**, *Synthese des 1,2,3-Triaminopropans aus Tricarballylsäure.* Die dreibasische *Tricarballylsäure* verhält sich gegen Hydrazin genau wie die zweibasischen SS.; sie liefert ein Hydrazid, das ein fl. explosives Azid giebt, und dieses geht mit A. in *Urethan* des *Glyceryls* über. *Triaminopropan* ist eine dickliche, glycerinähnliche Fl., die schon bei 190° unter teilweiser Zers. siedet. Ob bei der trockenen Dest. des Chlorhydrats mit Kali *Imidoamidopropan*, $CH_2 \cdot \overset{NH}{\frown} CH—CH_2 \cdot NH_2$ (dem Glycidalkohol analog) entsteht, war nicht sicher zu entscheiden. In seinen Salzen und Verbb. ähnelt aber das Triamin sehr den Diaminen.

Experimentelles. *Tricarballylsäurehydrazid*, $C_6H_{14}O_3N_6 = C_3H_5(CO \cdot NH \cdot NH_2)_3$. Aus Tricarballylsäureester und Hydrazinhydrat in Ggw. von etwas Alkohol. Krystalle aus verd. A. F. 195—196°. In k. W. sl., in h. W. sll., in A. wl., in Ä. unl. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. und FEHLING'sche Lsg. in der Kälte. Wird von Schwefelsäure schon in der Kälte, durch Alkalien erst beim Kochen gespalten. $C_6H_{14}O_3N_6 \cdot 3HCl$; B. durch k. Salzsäure; schneeweiße, seidenglänzende Krystalle; Zers. bei 148°; in W. sll., in A. und Ä. unl. $C_6H_{14}O_3N_6 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$; gelbe Täfelchen; F. 173°; explodiert bei stärkerem Erhitzen; in k. W. l., in A. wl., — *Benzaltricarballylsäurehydrazin*, $C_{27}H_{32}O_3N_6 = C_3H_5 \cdot (CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_3$. B. Aus dem Hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd u. W. Mkr. kleine, anisotrope Prismen aus verd. A. F. 218°. In W. unl., in A. l. — *o-Oxybenzoltricarballylsäurehydrazid*, $C_{27}H_{26}O_6N_6 = C_3H_5 \cdot (CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_3$. B. Durch Salicylaldehyd und Schütteln mit W. Mikrokrystallinische Flocken. F. 205—206°. In W. unl., in A. l.

Tricarballylsäureazid, $C_3H_5(CO \cdot N_3)_3$. B. Aus dem salzsauren Hydrazid durch Natriumnitritlsg. bei 0°, und Aufnahme des Prod. in Ä. Helles, explosives Öl. In W. unl., in Ä. ll. Wird durch alkoh. Kali leicht verseift. — *Glyceryltriäthylurethan*, $C_3H_5(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. B. Aus Tricarballylsäureazid durch Kochen mit absol. A. Undeutliche Krystalle aus W. oder Bzl. F. 91—92°. In A. sll., in W. ll., in Lg. fast unl. — *Diglycerylharnstoff*, $C_3H_5\left(\langle\overset{NH}{NH}\rangle CO\right) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot \left(OC\langle\overset{NH}{NH}\rangle\right)C_3H_5$. B. Beim vorsichtigen Erwärmen der äth. Lsg. des Tricarballylsäureazids mit W. Allmählich zu farblosen Krystallen erstarrender Sirup. Wird schon durch sd. W., leichter durch SS., zu Triaminopropan und Kohlensäure gespalten.

Digitized by Google

Triaminopropan, $C_3H_{11}N_3 = C_3H_5(NH_2)_3$. B. Aus Glyceryltriäthylurethan beim Kochen mit Salzsäure; Zerlegung des Chlorhydrats mit Kali und Chlf. Glycerinähnliches Öl. Kp_9. 92—93°. Kp. 190° unter partieller Zers. Zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an; riecht spermaartig; ähnelt den Diaminen. $C_3H_{11}N_3 \cdot 3HCl + H_2O$; derbe, treppenförmig übereinander geschichtete, farblose Tafeln; sintert bei 100° und verliert das Krystallwasser; zeigt entwässert F. 250°; in W. sll., in A., Ä., Chlf. unl. $C_3H_{11}N_3 \cdot 3HCl \cdot AuCl_3$; kurze, prismatische, glänzendgelbe Krystalle; Zers. bei 210—212°; in W. ll. — $C_3H_{11}N_3 \cdot 3HCl \cdot PtCl_4$; kleine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus W.; Zers. bei 220°; in W. zl. $C_3H_{11}N_3 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$; lange, gelbe Nadeln durch wss. Pikrinsäure; bei 270° noch nicht zers.; in W. ll. — *Benzoyltriaminopropan*, $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_3H_5(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$. B. Durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Mikrokrystallinische M. aus verd. A. F. 206—207°. In A. l., in h. W. etwas l., in Ä. unl. Dient praktisch zur Isolierung der Base. (J. pr. Chem. [2] **62**. 232—46. 4/10. [Februar 97.] Kiel.) RASSOW.

P. Biginelli, *Zusammensetzung und chemische Konstitution des arsenikhaltigen Gases der Tapeten.* (I. Mitteilung.) GOSIO (Riv. d'igiene e san. pubbl. **1892**) hat durch seine Unterss. festgestellt, daſs es eine kleine Gruppe sog. Arsenpilze, wie Penicillium brevicaule, giebt, die im stande sind, Arsensalze in gasförmige, äuſserst giftige Arsenverbb. überzuführen. GOSIO hat darauf auch eine biologische Methode zum Nachweis minimaler Mengen von Arsen gegründet und vertritt die Ansicht, daſs es sich dabei nicht, wie SELMI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1642) annimmt, um gasförmigen Arsenwasserstoff, sondern vielmehr um ein organisches Alkylarsin handelt. Um dieses letztere zu binden, hat nun Vf., statt der von GOSIO verwandten Silberlösung, zweckmäſsig die von BERGÉ und REYCHLER zur Reinigung von Acetylen empfohlene Quecksilberchloridlsg., bestehend aus 10 Tln. $HgCl_2$, 20 Tln. HCl und 80 Tln. W., benutzt. Die dabei erhaltenen triklin-holoëdrischen (TACCONI) farblosen Krystalle, F. 255—256° unter Zers., entsprachen der Zus. einer *Quecksilberchloridverb. eines Diäthylarsins* von der Formel $AsH(C_2H_5)_2 + 2HgCl_2$, resp. $[AsH(C_2H_5)_2 + 2HgCl_2]_2$. Sie sind äuſserst leicht zersetzlich unter Verbreitung eines Knoblauchgeruches, lassen sich beim Erhitzen in einem trockenen Luftstrom auf 100—110° sublimieren u. erleiden bei längerer Einw. von w. W., verd. SS., Alkalien etc. mehr oder weniger tiefe Zers. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 210—14. Rom. Lab. chimico della Sanità pubblica.) ROTH.

L. J. Simon, *Über ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure.* Bei der Calcination der Weinsäure in Ggw. von Kaliumdisulfat entsteht neben Brenztraubensäure und Brenzweinsäure in einer Ausbeute von 1 ‰ eine neue *Säure* $C_7H_8O_3$, die Vf. auf umständliche Weise (vgl. Original) isolierte. Kleine, ziemlich derbe Prismen aus A. oder feine Nadeln aus sd. W., sintern bei 158°, schm. bei 164° und werden bei 156° von neuem fest, l. in etwa 25 Teilen sd. W., in A., Ä. und Essigsäure, sublimieren leicht in Form weiſser Nadeln, bisweilen auch in durchsichtigen Blättchen. Schwache, ungesättigte S., neutral gegenüber Helianthin, sauer gegenüber Phtaleïn und Lackmus, addiert in der Kälte Brom, reduziert $KMnO_4$, ist aber auf FEHLING'sche Lsg. auch in der Hitze ohne Wirkung. Das K-Salz, $C_7H_7O_3K \cdot 2H_2O$, krystallisiert in fettglänzenden Lamellen, sll. in W. und A.; die wss. Lsg. besitzt alkal. Rk. Mit $AgNO_3$ erzeugt das K-Salz einen gelatinösen, gelblichen, sehr unbeständigen Nd., mit Bleiacetat eine weiſse, mit Kupferacetat eine hellgrüne Fällung. — Nach der Ansicht des Vf.'s ist die S. $C_7H_8O_3$ isomer mit der von WISLICENUS u. STADNICKI (Jahresber. **1868**. 539; C. **69**. 377) bei der trockenen Dest. der Weinsäure aufgefundenen Pyrotritarsäure, aber nicht mit ihr identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 586—88. [8/10.*].) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

L. J. Simon, *Über die Isopyrotritarsäure, ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure.* Die im vorst. Ref. beschriebene S. $C_7H_8O_8$ nennt Vf. vorläufig *Isopyrotritarsäure.* Die Lsg. der S. in W. oder einem organischen Lösungsmittel färbt sich durch Ferrisalze, vornehmlich $FeCl_3$, intensiv u. beständig violett. Die Farbe erinnert an die einer $KMnO_4$-Lsg. Sie verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen konz. S. u. tritt bei genügender Verdünnung mit W. wieder auf; verd. Alkalien rufen einen Farbenumschlag in Orangerot, im Überschufs angewendet, einen Nd. von $Fe(OH)_3$ hervor. — Die Darst. des der Farbenrk. zu Grunde liegenden Eisensalzes gelang durch Behandeln der h. gesättigten, wss. Lsg. der Isopyrotritarsäure mit frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ und Eindampfen der filtrierten Lsg. im Vakuum über H_2SO_4. Dieses Ferrisalz, kleine, dunkelrote Krystalle von der Zus. $(C_7H_7O_8)_3Fe \cdot 2H_2O$, ist ein sehr empfindlicher Indikator für die Acidimetrie (Farbenumschlag von Violettrosa in Gelb und umgekehrt). Auch Salicylsäure bewirkt diesen Farbenwechsel, während die freie Isopyrotritarsäure auf ihr Ferrisalz ohne Einfluſs ist. Ferner kann die S. $C_7H_8O_8$ als Reagens auf Ferrisalze (Empfindlichkeit 1 : 100 000) dienen, vorausgesetzt, daſs die Lsgg. neutral sind.

Das Bromadditionsprod. der Isopyrotritarsäure, sowie deren Oxydationsprod. durch $KMnO_4$ zeigen die erwähnte Farbenrk. nicht. Das Gleiche gilt von der Pyrotritarsäure und den SS. der Furfurangruppe, ferner von reiner Brenzweinsäure u. Brenztraubensäure. Andererseits entsteht aus der letzteren S. gemäſs der Gleichung:

$$3C_3H_4O_3 = C_7H_8O_8 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Isopyrotritarsäure. Erhitzt man Brenztraubensäure während einiger Zeit am Rückfluſskühler und destilliert sie darauf unter normalem Druck bis zur beginnenden Verkohlung des Retortenrückstandes, so zeigen die letzten Anteile des Destillats sehr deutlich die Eisenchloridrk. Vf. hofft, auf diesem Wege die Isopyrotritarsäure leichter darstellen zu können. Er ist geneigt, die neue S. wegen gewisser Analogien mit der Salicylsäure als Dihydrooxybenzoësäure anzusprechen u. hält es für möglich, daſs die in verschiedenen Weinen aufgefundene, mit der Salicylsäure verwechselte S. (vergl. Ferreira da Silva, S. 645) mit ihr identisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 618—20. [15/10.*] Chem. Lab. d. École Normale.) Düsterbehn.

F. H. Storer, *Sind in den Produkten der Hydrolyse des Holzes von Baumstämmen noch andere Zuckerarten vorhanden, als Xylose und Dextrose?* Vf. hat schon früher (Bulletin of the Bussey Institution **2**. 386) darauf hingewiesen, daſs, entgegen der allgemeinen Annahme, Stärke nicht der Hauptreservestoff für den Winter im Stammholz vieler Baumarten ist. Vielfach dürfte dieser Reservestoff, aus welchem im Frühjahr der Zucker im Safte der Bäume gebildet wird, Cellulose oder Hemicellulose sein. Zur Klärung dieser Fragen hat Vf. Stammholz von Acer saccharum und Betula populifolia, sowie Baumwolle in verschiedenster Weise mit SS. behandelt, die Lsgg. polarimetrisch, sowie mit Fehling'scher Lsg. untersucht u. ist zu folgenden Schlüssen gekommen: Läſst man starke Schwefelsäure auf Cellulose wirken u. kocht das Reduktionsprod. dann weiter mit verd. S., so wird die Cellulose nicht allein in Dextrose umgewandelt. Erhebliche Mengen von Zwischenprodd. der Hydrolyse bleiben unverändert und mischen sich der Dextrose bei. Diese Prodd. sind anscheinend Verbb. mit der Schwefelsäure, welche sich nur sehr schwer durch wiederholtes Kochen mit Ca- oder Ba-Salzen zers. Bei Behandlung der hydrolysierten M. mit A. scheiden sich die in Lsg. gehaltenen, anorganischen Salze krystallin. aus. Béchamp hat sie (Ann. Chim. Phys. [2] **48**. 502) fälschlich für Zucker gehalten, u. ist vielleicht dadurch Berthelot (Ann. Chim. Phys. [3] **55**. 293) zu der Äuſserung veranlaſst worden, die Dextrose aus Holz unterscheide sich von allen anderen Dextrosen. Die allgemeine Ansicht, Cellulose werde bei der Hydrolyse hauptsächlich in Dextrose

Digitized by Google

umgewandelt, scheint dadurch entstanden zu sein, daſs man nur das Verhalten der Zuckerlsgg. gegen FEHLING'sche Lsgg. prüfte. In den erhaltenen Lsgg. sind aber noch andere reduzierende Zuckerarten, welche nicht Dextrose sind, vorhanden.

Der in A. unl. Teil der Hydrolysierungsprodd. wird zur Zeit allgemein als „Dextrin" angesehen. Die höhere Reduktionsfähigkeit läſst die Vermutung zu, daſs eine Art Isomaltose vorliegt. Vielleicht wird sogar ein Teil der Dextrose durch den Alkoholzusatz anhydrisiert, so daſs Dextroseanhydrid in A. unl. zurückbleibt. Wurde nämlich reine Dextrose in ganz analoger Weise, wie Holz mit 90%ig. Schwefelsäure behandelt, dann auf 3,5% H_2SO_4 verd. und 3 Stdn. gekocht, so wurde ein Teil in A. unl. und verhielt sich wie die „Dextrine" aus Holz. Bei dem Studium der Hydrolysierungsprodd. wird man daher nicht nur auf Dextrine aus der Spaltung der Cellulose zu achten haben, sondern auch auf solche durch Rückbildung aus Dextrose. Letztere reduzieren u. polarisieren stärker als erstere. (Bulletin of the Bussey Institution **2**. 437—67. 1900. Boston. Sep. vom Vf.) WOY.

Léo Vignon und **F. Gerin**, *Acetylderivate der Cellulose und Oxycellulose.* Um Aufschluſs über die Alkoholgruppen des Cellulosemoleküls zu erhalten, haben Vff. Cellulose u. Oxycellulose acetyliert, indem sie je 10 g mit 100 g Essigsäureanhydrid und 2 g $ZnCl_2$ 16 Stunden und zum Vergleich 15 g Cellulose mit 150 g Eg. u. 3 g $ZnCl_2$ 24 Stunden am Rückfluſskühler zum Sieden erhitzten. Die Reaktionsmasse wurde in W., bezw. in eine K_2CO_3-Lsg. gegossen und das ausgeschiedene Rohprod. durch zweimaliges Lösen in Essigsäure, Filtrieren über Tierkohle u. Wiederausfällen mit W. gereinigt. Die Ausbeute betrug im ersten Fall 25, bezw. 40%, im zweiten Fall 26%. Weiſse, unschmelzbare Pulver, unl. in W. und Ä., wl. in A., ll. in Essigsäure, Aceton, Essigäther und Chlf. Das Acetylderivat der Cellulose reduzierte nur scheinbar, das der Oxycellulose thatsächlich FEHLING'sche Lsg. Die Analysen ergaben Werte, die ziemlich gut auf ein Tetraacetylderivat der Cellulose, bezw. Oxycellulose stimmten. Da jedoch das Derivat der Oxycellulose den Aldehydcharakter der letzteren behalten hat, so ist die Hypothese, nach der die Cellulose eine primäre und drei sekundäre Alkoholgruppen enthält, unhaltbar geworden. Auch haben die Verss. der Vff. nicht bewiesen, daſs die Cellulose vier Alkoholhydroxyle enthält, denn die Acetylierung ist keine glatte Rk., wie die Nitrierung, und man kann nicht annehmen, daſs das Molekül der Acetylderivate das Gewicht u. die wesentliche Struktur des ursprünglichen Cellulosemoleküls behalten hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 588—90. [8/10.*].) DÜSTERBEHN.

G. Gustavson, *Über die Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen.* Vf. hat mit O. POPPER früher gefunden (J. pr. Chem. [2] **58**. 458; C. **99**. I. 254) daſs *Dimethyl-1,1-trimethylen* mit Brom sehr energisch reagiert; das entstehende *Dibromid*, $[(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$?], bildet aber mit A. und Zinkstaub nicht den ursprünglichen KW-stoff zurück, sondern Trimethyläthylen, $(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Die Unters. wurde wieder aufgenommen, weil IPATIEFF bei derselben Rk. Isopropyläthylen, $(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, erhalten hat (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 3).

Dimethyltrimethylen, $C_6H_{10} = (CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$. Darst. Aus dem Bromid, $(CH_3)_2 \cdot C(CH_2Br)_2$, durch A. und Zinkstaub; Reinigung durch Schütteln mit Permanganat. D^{17}_4. 0,6619. Kp. 21°. n_D = 1,368 69. Molekularrefraktion gefunden 23,84. Liefert mit Brom *Trimethyläthylenbromid*, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, Kp. 170—175° unter Zers.; dieses geht durch Zinkstaub in Trimethyläthylen, Kp. 34—36°, über. Trimethyläthylenbromid kommt nicht durch direkte Bromierung zustande, sondern so, daſs bei der langsam angehenden Rk. zuerst durch eine Substitutionsrk. Bromwasserstoff gebildet wird, der den Trimethylenring sprengt; das so entstehende *Bromid des Dimethyl-*

Digitized by Google

äthylcarbinols, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wird dann weiter zu *Trimethyläthylenbromid* substituiert. Dieser Verlauf wurde durch besondere Verss. festgestellt. — Aus *Trimethylen* entsteht ebenfalls mit Brom *Propylenbromid* in ganz analoger Rk., aber nur als Nebenprod. neben Trimethylenbromid, weil der Ring des Trimethylens dem HBr besser widersteht und Propylbromid schwerer bromiert wird als die dimethylierte Verb. (J. pr. Chem. [2] **62**. 270—72. 4/10. [4/9.] Petersburg. Lab. d. Frauenhochschule.) RASSOW.

Angelo Angeli, *Über die Nitroketone und die Orthonitroderivate.* (Gaz. chim. ital. **30**. II. 261—67. — C. **1900**. I. 723.) ROTH.

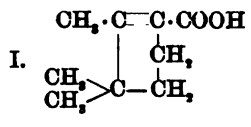
F. Angelico und **G. Montalbano**, *Über die Dioxime des Camphers.* (Kurzes Referat nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma, siehe C. **1900**. II. 573.) *Brom-* und *Isobrompernitrosocampher*, $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$. B. Zu einer gut gekühlten Lsg. von 20 g Pernitrosocampher in mit HBr gesättigter Essigsäure fügt man unter häufigem Schütteln 16 g Brom. Aus dem Filtrat des zuerst sich abscheidenden Bromprod., aus A. farblose Nadeln, F. 114°, gewinnt man durch Abdampfen des A. das Isoprod., aus PAe. trimetrische (BOERIS) völlig farblose Krystalle, F. 67°. — *Isocamphenon*, $C_{10}H_{14}O$. B. Zu 40 g gut gekühlter konz. H_2SO_4 fügt man allmählich ca. $^1/_2$ g gepulverten Isobrompernitrosocampher. Aus PAe. citronengelb gefärbte, quadratische Tafeln, an der Luft sehr leicht veränderlich. *Oxim des Isocamphenons*, $C_{10}H_{15}ON$. B. Beim zweistündigem Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Isocamphenon (1 Mol.) mit einer wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) u. Natriumcarbonat. Citronengelbe, nicht ganz analysenreine Krystalle, F. 168°. *Semicarbazon des Isocamphenons*, $C_{11}H_{17}ON_3$. B. Bei der Einw. einer alkoh. Lsg. von Isocamphenon (1 Mol.) auf die wss. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat (1 Mol.) bei Ggw. von geschmolzenem Natriumacetat. Gelb gefärbtes Pulver, bei 233° sich zers. — *Campersäure*. B. Bei der Oxydation von 2 g Brompernitrosocampher, in 200 ccm destilliertem, mit Alkali versetztem Wasser suspendiert, mittels einer Lsg. von 3 g $KMnO_4$ in 100 ccm Wasser. — Einwirkung von Hydroxylamin auf Brompernitrosocampher a. bei Gegenwart von Kali. Beim vorsichtigen Erhitzen von 5 g Brompernitrosocampher mit 7 g Hydroxylaminchlorhydrat, 50 ccm A. und 10 g KOH am Rückflußkühler entsteht neben einem nicht näher untersuchten *Körper*, aus A. Krystalle, F. 208°, das *Campher-β-dioxim*, F. 219—220°; b. bei Ggw. von Natriumacetat. Bei der Einw. von 8 g Hydroxylaminchlorhydrat, 16 g geschmolzenem Natriumacetat in wss. Lsg. auf 10 g Brompernitrosocampher, resp. sein Isomeres bildet sich ein Gemisch von *Campher-α-dioxim*, aus Bzl. farblose Krystalle, F. 186—187°, *Campher-γ-dioxim* (?) und von *Campher-δ-dioxim*, vollkommen farblose Krystalle, F. 244—245° unter Zers., deren Trennung auf verschiedene Weise leicht gelingt, neben geringen Mengen des *Körpers*, F. 208°. *Benzoylderivat des Campher-δ-dioxims*, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, aus A. schöne farblose Krystalle, F. 188°. Auch der gewöhnliche *Bromcampher* liefert unter gleichen Bedingungen bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat das *α-* u. das *δ-Campherdioxim*. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 283—300. 1/10. [Mai.] Palermo. Chem. pharmaz. Lab.) ROTH.

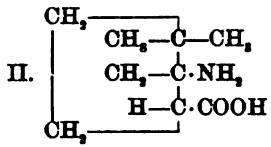
William A. Noyes und **Edward F. Phillips**, *Campersäure.* [9. Mitteilung.] *Struktur und Konfiguration der cis-trans-campholytischen Säure.* Die Vff. halten eine Schlußfolgerung in der kürzlich veröffentlichten Arbeit von WALKER und CORMACK (J. Chem. Soc. London **77**. 377; C. **1900**. I. 768) für irrtümlich. Die cis-trans-campholytische Säure, die aus dihydroaminocampholytischer Säure mit salpetriger Säure entsteht, ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = -59{,}6°$. WALKER und CORMACK erhielten dieselbe Säure vom $[\alpha]_D = -5°$. Die indirekt aus cis-campholytischer Säure entstehende Säure ist wahrscheinlich ein racemisches Gemisch von d- und l-Form. WALKER nimmt an, daß die cis-trans-campholytische Säure von

Digitized by Google

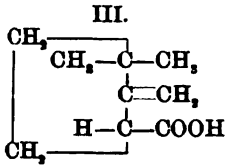
der Struktur I. notwendigerweise inaktiv sein müßte, weil sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Dies ist nur für die ciscampholytische Säure richtig, weil bei ihr die Methyl- und Carboxylgruppen in der Ringebene liegen.

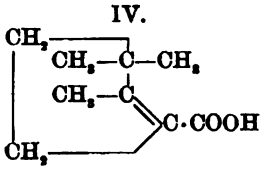
Nimmt man für die dihydroaminocampholytische S. die Konfiguration II. an,

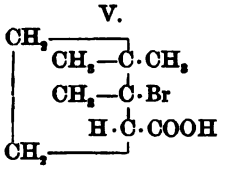




so sind für die cis-trans-campholytische S. nur die beiden Formeln III. u. IV. möglich. Aus cis-trans-campholytischer S. entsteht mit Bromwasserstoffsäure eine Bromsäure, welche identisch ist mit der aus dihydrohydroxycampholytischer S. entstehenden. Dies ist aber mit der Formel III. unvereinbar, da die Konfiguration dieser Bromsäure sicher die in der Formel V. angegebene ist.







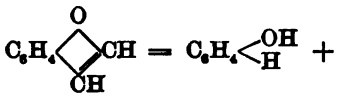
Die optische Aktivität einer solchen S. läßt sich mühelos erklären, wenn man annimmt, daß die Methyl- und Carboxylgruppe nicht in der Ringebene, sondern auf entgegengesetzten Seiten des Ringes liegen.

Dihydroaminocampholytische Säure, $C_8H_{14}<^{NH_2}_{COOH}$. Die Löslichkeit bei 20° ist 7,4 Tle. in 100 Tln. W. Die gesättigte Lsg. gab $[\alpha]_D = +53{,}7°$. — *Dihydrohydroxycampholytische Säure*, $C_8H_{14}<^{OH}_{COOH}$, entsteht aus dihydroaminocampholytischer S. mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit neben cis-trans-campholytischer S. Krystalle aus W. oder Essigester; wl. in Lg. 100 Tle. W. lösen bei 20° 1,97 Tle. S. $[\alpha]_D$ in gesättigter wss. Lsg. $+72{,}55°$. — *Cis-trans-campholytische Säure*, $C_8H_{13}CO_2H$, ll. in Lg., D^{18}. 1,0145. $[\alpha]_D^{18}$. $= -59{,}6°$. — *β-Bromdihydrocampholytische Säure*, $C_8H_{14}<^{Br}_{COOH}$. Aus cis-trans-campholytischer S., Lg. und rauchender Bromwasserstoffsäure beim Schütteln. Krystalle aus Lg. $[\alpha]_D = +91{,}5°$ in 10%iger Lsg. in Bzl. Dieselbe S. entsteht auch aus dihydrocampholytischer Säure. (J. Chem. Soc. London **77**. 285—91. Okt. Chem. Lab. of the Rose Polytechnic Institute.) Posner.

R. Stoermer, *Synthesen und Abbaureaktionen in der Cumaronreihe*. Vf. bespricht zunächst kurz die zur Darst. des Cumarons und seiner Derivate bisher bekannt gewordenen Synthesen, von denen die Komppa'sche (aus o-Oxy-ω-chlorstyrol) für die Konstitution des Cumarons beweisend ist, und teilt sodann seine eigenen Unterss. mit. Wie er schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1253; C. **95**. II. 88) fand, lassen sich Aryloxylacetone leicht in methylierte Cumarone überführen; der analoge Übergang der Aryloxylacetale in nichtmethylierte Cumarone, der schon vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1700; C. **97**. II. 355) versucht worden war, läßt sich, freilich auch nur mit einer Ausbeute von etwa 10% bewerkstelligen, wenn man als Kondensationsmittel eine Lsg. von $ZnCl_2$ in Eg. oder, bei den höheren Homologen, entwässerte Oxalsäure anwendet. Die bei der Kondensation der Phenoxylacetale sich neben den Cumaronen bildenden harzigen Prodd. sind Polymere des Cumarons, deren Molekulargröße durchgängig das Sechsfache des Monomeren beträgt; Vf. bezeichnet sie als „Meta"cumarone und unterscheidet sie von den durch

Digitized by Google

Polymerisation des fertig gebildeten Cumarons, z. B. durch konz. H_2SO_4 entstehenden Prodd., die er, je nachdem sie bei niederer oder höherer Temperatur gewonnen wurden, α- oder β-„Para"cumarone nennt; den α-Paracumaronen kommt etwa die vier-, den β-Verbb. die achtfache Molekulargröfse des Cumarons zu. Alle diese Polymeren, deren innerer Bau wohl demjenigen ähnlich ist, welchen BERGAMI u. LIEBERMANN für das Truxon annehmen, lassen sich durch trockene Dest. zum Teil (20%) wieder in das Monomere zurückverwandeln; dabei erfolgt gleichzeitig aber auch eine Spaltung in folgendem Sinne:

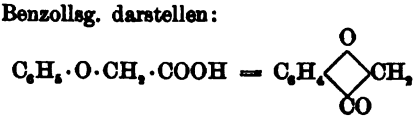


Ausschliefslich tritt die Umwandlung in (halogenierte) Phenole ein bei den Polymeren der Substitutionsprodd. des Cumarons, die aus p- und o-Chlorphenoxylacetal (p-Chlorphenacetol läfst sich dagegen zum 2-Methyl-4-chlorcumaron kondensieren) nur in ganz untergeordneter Menge entstehen.

Die Darst. der Halogencumarone aus Halogensalicylaldehyden durch Kondensation mit Chloraceton (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1711; C. **97**. II. 358) verläuft glatt nur bis zum Acetylcumaron; bewirken läfst sie sich aber nach der RÖSING'schen Methode, die insofern verbesserungsfähig ist, als man die Darst. der o-Aldehydophenoxyessigsäure oder ihrer Halogenderivate umgehen kann. Von Substitutionsprodd. mit Substituenten im Benzolkern sind aus dem Cumaron direkt nur zwei Nitroverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2094; C. **97**. II. 853) und vielleicht einige Halogenderivate darstellbar. Leichter rein zu erhalten sind die Nitroderivate des im Furankern mono- oder disubstituierten Halogencumarons, die sich aber weder in neutraler, noch saurer oder alkal. Lsg. zu Aminen reduzieren lassen. Die Stellung der Halogenatome in den bereits von KRÄMER u. SPILKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 78) dargestellten Monohalogencumaronen läfst sich durch Einführung von Methyl an Stelle des Halogens und Vergleich des so entstehenden Methylcumarons mit dem bekannten β-Methylcumaron bestimmen. Auch die Anwendung von Na-Äthylat oder besser noch alkoh. Kali gestattet durch Aufspaltung des Furanringes, wobei sich o-Oxyphenylessigsäure bildet, einen Schlufs auf die Stellung des Halogens, das danach nur in 1- stehen kann, während aus dem isomeren 2-Chlorcumaron die B. von Cumaranon oder o-Oxymandelsäurealdehyd zu erwarten ist. Dafs aber das sogen. Monochlor- oder -bromcumaron ein Gemisch beider Isomerer ist, geht daraus hervor, dafs bei der Einw. von Na-Äthylat auf Monochlorcumaron die beiden Äther:

entstehen, die beim Behandeln mit feuchtem HCl-Gas sowohl Cumaranon, als auch das Lakton der o-Oxyphenylessigsäure oder die S. selbst liefern. Ferner entsteht bei der Einw. von alkoh. Kali auf reines 1-Chlorcumaron nur o-Oxyphenylessigsäure, was für einen einfachen Ersatz des Halogenatoms durch Hydroxyl spricht.

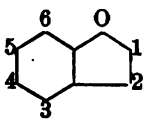
Gleich den Keton- und Aldehyd-, bezw. Acetaläthern der Phenole lassen sich nun auch die Sauerstoffäther zu cyklischen Verbb. kondensieren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1711; C. **97**. II. 358). Man gelangt auf diese Weise zum Cumaranon, das sich am besten (in einer Ausbeute von etwas mehr als 10%) mittels P_2O_5 aus Phenoxyessigsäure in Benzollsg. darstellen:

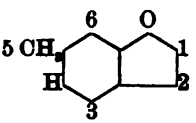


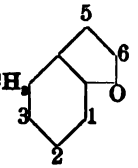
Digitized by Google

und durch Dest. mit Wasserdampf leicht reinigen läfst. Die p- und m-Kresoxylessigsäure liefern flüssige Methylcumaranone, während die o-S. eine feste Verb. giebt.

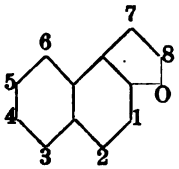
Die Nomenklatur der Cumarone betreffend, schlägt der Vf. vor, die bisher übliche Bezeichnung α-, β-, m-, p- fallen zu lassen, dafür aber die Substituenten mit Ziffern in der Weise zu bezeichnen, dafs man in der Richtung des Uhrzeigerganges das C-Atom neben dem O des Furanringes gleich 1 setzt und dementsprechend weiter numeriert (I.). Von den beiden früher als m-substituierte Cumarone bezeichneten Verbb. II. und III. ist II. demnach 5-Methylcumaron und das Isomere III. davon

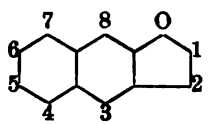
I. 

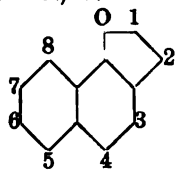
II. 

III. 

als α-Verb. zu unterscheiden (bei den Benzofuranen ist diese Unterscheidung nur nötig, wenn beide Verbb. sich von demselben Phenol ableiten). IV., V. und VI.

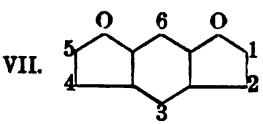
IV. 

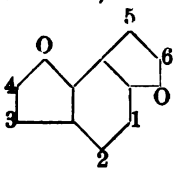
V. 

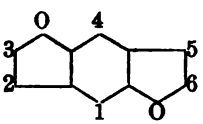
VI. 

wären als β-Naphto-α-furan, β-Naphtofuran und α-Naphtofuran unter Bezifferung der Substituenten nach dem angegebenen Gesichtspunkte zu registrieren.

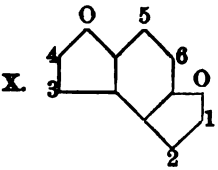
Bei den Benzodifuranen ist durch ein vorgesetztes m- oder p- auszudrücken, ob sich das Difuran vom m- oder p-Dioxybenzol ableitet; es wären somit VII. als Benzo-m-difuran, VIII. als Benzo-m-α-difuran, IX. als Benzo-p-difuran und X. als

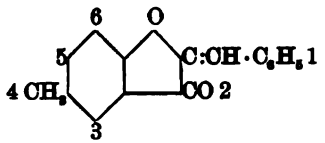
VII. 

VIII. 

IX. 

Benzo-p-α-difuran zu bezeichnen. Diese Bezeichnungsweise ist zweckmäfsig auch auf die Cumaranonderivate auszudehnen, so dafs also XI. 1-Benzal-4-methyl-2-cumaranon zu nennen wäre.

X. 

XI. 

Die experimentellen Unterss. sind vom Vf. gemeinschaftlich mit folgenden Mitarbeitern: Giesecke, Schmidt, Schröder, Schreckenberger, Richter, Hermes, v. Fincke, Teudeloff, Bauer, Helbig, Kissel, Gräfenhan und Grälert ausgeführt worden.

I. Cumaron. B. aus Phenoxylacetal beim Erhitzen mit 3 Tln. $ZnCl_2$, gel. in 10 Tln. Eg. oder beim Eintragen in schmelzende, wasserfreie Oxalsäure; Kp. 173 bis 174°. Das bei beiden Operationen sich bildende polymere *Metacumaron* ist nach mehrmaligem Lösen in Eg. und Fällen mit W. ein schwach gelblichbraunes Pulver, das zwischen 80 und 100° schm. und sich zwischen 170 und 180° zers.; all. in Ä.,

Digitized by Google

Bzl., Chlf.; ll. in Eg., schwieriger in A. Während Cumaron sich gegen sd. Lsg. von $ZnCl_2$ in Eg. und schmelzende Oxalsäure völlig indifferent verhält, wird es durch konz. H_2SO_4 sofort verharzt; bei sehr niedriger Temperatur entsteht dabei das *α-Paracumaron*, weifses, bei etwa 230—240° schm. Pulver mit dem vierfachen, bei gewöhnlicher Temperatur das schon bei 120—130° schm. und sich zwischen 130 u. 140° zers. *β-Paracumaron* mit dem achtfachen Molekulargewicht.

Das von KRÄMER und SPILKER früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 81) beschriebene „unlösliche" Polymere, das sich bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf in Bzl., Lg. oder Cumol gel. Cumaron bildet, ist dagegen kein polymeres Cumaron, sondern eine komplizierte Schwefelverb. Eine Polymerisation erleidet das Cumaron jedoch bei längerem Stehen, wobei Belichtung eine Rolle zu spielen scheint; das gebildete Polymere ist wahrscheinlich ein Metacumaron.

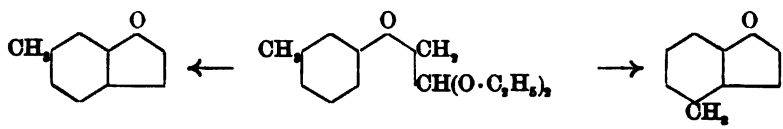
II. Methylcumarone C_9H_8O. *1-Methylcumaron*. B. *α-Phenoxypropiondiäthylacetal* (aus α-Brompropionacetal, Phenol u. Na-Äthylat bei 200—210°), Kp_{14}. 131—132°, wird durch 88%ige H_2SO_4 vollständig polymerisiert und das Produkt der trockenen Dest. unterworfen. Farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 189—191°, D^{14}. 1,0505, $n_D^{15} = 1,5495$. Färbt sich beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 dunkelblutrot. Der dem Acetal entsprechende *α-Phenoxypropionaldehyd*, $CH_3 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot CHO$, Kp_{16}. 99—101°, enthält kein W. chemisch gebunden; *Oxim*, F. 110°; *Semicarbazon*, F. 161,5°.

2-Methylcumaron. Entsteht aus dem Phenacetol, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch kurze Einw. stark gekühlter H_2SO_4; Kp. 193—194°, D^{11}. 1,0596, $n_D^{16} = 1,5535$. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe, die beim Erwärmen bordeauxrot und nach dem Erkalten durch Zusatz von W. schwach violett wird. Pikrat, F. 79—80°. Das durch konz. H_2SO_4 unter guter Kühlung aus Methylcumaron entstehende *α-Paracumaron* unterscheidet sich von dem bei der Darst. des Methylcumarons gebildeten Metacumaron durch viel höheren F. (gegen 200°) und dadurch, dafs es schwerer l. ist in A. und Ä.

Die im Benzolkern substituierten Methylcumarone sind aus den zugehörigen Kresoxylacetalen darstellbar; aus p-, resp. o-Kresoxylacetal entstehen 4-, resp. 6-Methylcumaron, während m-Kresoxylacetal die beiden möglichen Isomeren 5- u. 3-Methylcumaron zu liefern scheint.

4-Methylcumaron. B. aus p-Kresoxylacetal, Kp. 270°, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in Eg.-Lsg. oder Eintragen in schmelzende Oxalsäure; farblose Fl., Kp. 197—199°, D^{15}. 1,0467, $n_D^{16} = 1,5470$. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 weinrot bis rotbraun. Das bei der Kondensation entstehende Polymere gehört zu den Metacumaronen u. zers. sich bei etwa 120°.

5-Methylcumaron. B. analog dem 4-Methylcumaron aus m-Kresoxylacetal (Kp. 267—268°); vielleicht entsteht dabei nebenher auch etwas 3-Methylcumaron:



Kp. 195—196°, D^{15}. 1,056, $n_D^{16} = 1,5540$. F. des Pikrats 72°. Das aus dem entsprechenden methylierten Cumarin (F. 90°) über die *5-Methyl-1-cumarilsäure*, farblose Nadeln, F. 156°, dargestellte 5-Methylcumaron zeigte dagegen den Kp. 192—193°, und sein Pikrat schmolz bei 67°, so dafs eine Verunreinigung des aus dem Acetal dargestellten 5-Methylcumarons durch 3-Methylcumaron wohl möglich erscheint. Das bei den verschiedenen Kondensationsmethoden entstehende Polymere ist ein Metacumaron; beim Eintragen von 5-Methylcumaron in konz. H_2SO_4 ohne Kühlung bildet sich ein *β*-Paracumaron, dessen F. bei etwa 130° liegt.

Digitized by Google

6-Methylcumaron. Entsteht aus o-Kresoxylacetal (Kp. 262°) in gleicher Weise wie die vorhergehenden. Farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp. 190—191°, D^{18}. 1,0490, n_D^{17} = 1,5525. F. des Pikrats 109°. Löst sich beim Erwärmen in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. Das bei der Kondensation sich bildende 6-Methylmetacumaron schm. bei etwa 100° und liefert bei der trocknen Dest. erhebliche Mengen des Monomeren zurück.

III. Cumarone $C_{10}H_{10}O$. Die drei isomeren 1,4-, 1,5- und 1,6-Dimethylcumarone werden aus den Kresoxylpropionacetalen (o-Verb. Kp_{15}. 139—140°; m-Verb. Kp. 271°; p-Verb. 272°) gewonnen, und zwar teils durch Dest. des Polymeren, teils durch $ZnCl_2$-Eg.-Kondensation.

1,4-Dimethylcumaron. Farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp. 211—213°, D^{18}. 1,0491, n_D^{15} = 1,5396; färbt sich beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 dunkel weinrot. — *1,5-Dimethylcumaron.* Kp. 212—213°; färbt sich mit H_2SO_4 violettrot. Pikrat F. 48—49°. Ein aus *o-Aldehydo-m-kresoxypropionsäure* (F. 114—115°) gewonnenes reines Präparat sott bei 217—218° (D^{12}. 1,051, n_D^{15} = 1,5541) und lieferte ein bei 58—59° schm. Pikrat, so daß eine Beimengung von 1,3-Dimethylcumaron für das aus dem Acetal gewonnene 1,5-Dimethylcumaron sehr wahrscheinlich ist. — *1,6-Dimethylcumaron.* Farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp. 208—209°, D^{11}. 1,060, n_D^{15} = 1,5385; färbt sich mit konz. H_2SO_4 dunkelrot.

2,4-, 2,5- und 2,6-Dimethylcumaron sind aus den entsprechenden Kresacetolen $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (o-Verb. Kp. 240—241°; m-Verb. Kp. 248°; p-Verb. Kp. 255°) leicht und meist in guter Ausbeute darstellbar.

2,4-Dimethylcumaron. B. analog dem 2-Methylcumaron. Kp. 218—220°, D^{11}. 1,0445, n_D^{16} = 1,5500; färbt sich mit konz. H_2SO_4 zuerst orangegelb, beim Erwärmen rot, dann dunkel weinrot mit violettem Stich. Pikrat F. 108°. — *2,5-Dimethylcumaron.* Stark lichtbrechende, pfefferminzähnlich riechende Fl., Kp. 222°, D^{20}. 1,0456, n_D^{20} = 1,5505. Giebt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 tief violettrote Färbung, die auf Zusatz von W. königsblau wird. F. des Pikrats 76°. — *2,6-Dimethylcumaron.* Die Kondensation erfolgt am besten durch 90%ige H_2SO_4. Kp. 216—217° (korr.); färbt sich mit konz. H_2SO_4 erst gelblich, dann blutrot. Pikrat F. 68°.

4,6-Dimethylcumaron. B. aus as. m-Xylenoxylacetal. Farbloses, stark riechendes Öl, Kp. 221—222°, D^{16}. 1,036, n_D^{16} = 1,5412. Konz. H_2SO_4 giebt beim Erwärmen dunkel amethystrote Färbung. Pikrat F. 78—79°. Das bei der Kondensation entstehende Polymere ist ein Metacumaron, das sich bei ungefähr 115° zers.; bei der Polymerisation mittels konz. H_2SO_4 unter starker Kühlung erhält man dagegen ein *α*-Paracumaron.

4,5-Dimethylcumaron. B. aus as. o-Xylenoxylacetal mittels $ZnCl_2$ in Eg.-Lsg. Farblose, stark riechende Fl., Kp. 221°, D^{15}. 1,060, n_D^{15} = 1,5515; färbt sich mit konz. H_2SO_4 beim Erwärmen bordeauxrot. Pikrat F. 65—66°.

3,5-Dimethylcumaron. B. aus *s-m-Xylenoxylacetal* (Öl, Kp. 287—288°; D^{20}. 0,998); farbloses, stark riechendes Öl, Kp. 219°, D^{20}. 1,037, n_D^{21} = 1,5485. Löst sich beim Erwärmen in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter, später dunkelvioletter Farbe. Pikrat F. 61,5°.

3,6-Dimethylcumaron. Angenehm riechendes Öl, Kp. 216°, D^{17}. 1,041, n_D^{17} = 1,5490; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist erst violettrot, beim Erwärmen tiefblau. Pikrat F. 101°.

5,6-Dimethylcumaron. B. aus *v-o-Xylenoxylacetal* (Kp_{15}. 165°); farbloses bis schwach gelbliches Öl, angenehm riechend, Kp. 218°, D^{20}. 1,038, n_D^{20} = 1,5478. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 erst violett, dann weinrot. Pikrat F. 63°.

4-Äthylcumaron. B. aus *p-Äthylphenoxylacetal* (Kp. 288—289°); angenehm und intensiv riechendes Öl, Kp. 217—218°, D^{20}. 1,032, n_D^{20} = 1,5375. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 weinrot. — *6-Äthylcumaron.* B. durch trockne Dest. des durch konz.

Digitized by Google

H_2SO_4 kondensierten und polymerisierten o-Äthylphenoxylacetals (Kp. 275°); farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp. 215°, D^{24}. 1,033, n_D = 1,538. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 karmoisinrot.

IV. Cumarone $C_{11}H_{12}O$. *as.* o-Xylenacetol (Habilitationsschrift, Rostock 1897) wird durch konz. H_2SO_4 außerordentlich leicht in das im Geruch an Campher und Pfefferminze erinnernde *2,4,5-Trimethylcumaron* übergeführt, rechteckige Tafeln, F. 40,5°, Kp. 249—250°. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist goldgelb und wird beim Erwärmen kirschrot und dann blauviolett. Pikrat F. 84—85°.

2,3,6-Trimethylcumaron. B. aus *p-Xylenacetol*, $(CH_3)_2^{1,4}\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2^{1}$ (Kp. 261°); riecht intensiv, F. 55°, Kp. 243° (korr.). Die weingelbe Lsg. in H_2SO_4 wird dunkelrot und dann veilchenblau. Pikrat F. 98°.

2,4,6-Trimethylcumaron. B. aus *as.-m-Xylenacetol*, $(CH_3)_2^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2^{4}$ (F. 14°, Kp. 263°) und konz. H_2SO_4; Kp. 232° (korr.), erstarrt noch nicht bei —16°. D^{16}. 1,007. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 bordeauxrot. Pikrat F. 66°.

3,4,6-Trimethylcumaron. B. aus Pseudocumenoxylacetal durch schmelzende Oxalsäure; erstarrt nicht (wie Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1710 angegeben), Kp. 236°, D^{21}. 1,0205, n_D^{21} = 1,5470. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 erst schwach rot, dann violettblau. Pikrat F. 105°. Bewirkt man die Kondensation des Acetals durch $ZnCl_2$-Eg.-Lsg. oder konz. H_2SO_4 bei sehr niederer Temperatur, so entsteht (neben wahrscheinlich etwas Metacumaron) ein krystallisiertes trimolekulares Polymeres, feine weiße Nadeln (aus h. Eg.), F. 168°, das aus dem fertigen Monomeren durch Polymerisation nicht zu erhalten ist.

4-Isopropylcumaron. B. durch Dest. des durch konz. H_2SO_4 polymerisierten *p-Isopropylphenoxylacetals* (Kp. 287—288° unkorr.); Kp. 235°, $D^{19,4}$. 1,055, $n_D^{19,4}$ = 1,5499. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 bordeauxrot bis violett.

V. Cumarone $C_{12}H_{14}O$. *1,3,4,6-Tetramethylcumaron.* B. aus *Pseudocumenoxylpropionacetal*, $(CH_3)_2\cdot C_6H_2O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OC_2H_5)_2$ (aus α-Brompropionacetal, Pseudocumenol und Na-Äthylat; Kp_{16}. 159—160°) nach der Chlorzinkmethode; stark aromatisch riechende, halbfeste M., E. 18°, Kp. 241—242°. Die gelbe Lsg. in H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen rot und dann violettbraun.

3,6-Methylisopropylcumaron. B. aus Thymoxylacetal (Kp. 280—281°) durch Kondensation mittels $ZnCl_2$ in Eg.-Lsg.; farbloses, schwach nach Thymol riechendes Öl, Kp. 241—242°, D^{16}. 1,0145, n_D^{16} = 1,5363. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 erst gelblich, dann schmutzig rosa. — *3,6-Isopropylmethylcumaron.* Das aus Carvakroylacetal leicht zu erhaltende Cumaron ist ein stark aromatisch riechendes Öl, Kp. 238—240°, D^{17}. 1,0166, n_D^{17} = 1,5294, das sich beim Erwärmen mit H_2SO_4 rotbraun färbt.

4-Tertiärbutylcumaron. B. (neben reichlich Butylphenol) durch trockene Dest. des durch stark gekühlte, konz. H_2SO_4 polymerisierten tertiären Butylphenoxylacetals; birnenähnlich und zugleich an Petroleum erinnernd riechendes Öl, Kp. 238—241°. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 weinrot.

VI. Cumarone $C_{12}H_8O$. *β-Naphto-α-furan.* IV. B. in gleicher Weise wie die Benzofurane aus β-Naphtoxylacetaldehyd oder besser dessen Acetal; nach Erdbeeren riechende Nadeln, F. 60—61°, Kp. 284—286° (unkorr.). Die gelbgrüne oder grüne Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erhitzen schwach violett, dann dunkel- u. schmutzigblaugrün. Pikrat, F. 141°. Läßt sich auch aus *β-Naphto-α-furan-8-carbonsäure* (F. 191—192°), die man ausgehend vom β-Naphtolaldehyd nach der Fittig-Ebert'schen Methode darstellt, erhalten.

α-Naphtofuran. VI. B. aus α-Naphtoxylacetal nach der Chlorzinkmethode; schwach gelbes, bei starker Abkühlung erstarrendes (F. —7°) Öl, Kp_{715}. 282—284°, D^{14}. 1,1504, n_D = 1,634. Färbt sich mit H_2SO_4 gelbgrün, dann blaugrün, schließlich blaulila. Pikrat F. 113°.

Digitized by Google

VII. Cumarone $C_{12}H_{10}O$. *7-Methyl-β-naphto-α-furan.* B. aus *β-Naphtacetol* (aus β-Naphtolnatrium und Chloraceton; silberglänzende Blättchen, F. 78°) durch konz. H_2SO_4. Federförmige, schwach naphtalinartig riechende Blättchen (aus A.), F. 59°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 grünblau, dann tiefblau mit dunkelroter Fluoreszenz. Pikrat F. 156°.

2-Methyl-α-naphtofuran (HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1304). B. in analoger Weise wie das vorhergehende aus *α-Naphtacetol* (Kp_{14}. 205—208°); nicht erstarrendes, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl, Kp. 296—299°, das sich mit H_2SO_4 grün, dann rot bis purpurviolett färbt.

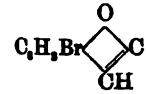
VIII. Substitutionsprodukte der Cumarone. A. Einwirkung von Halogenen auf Cumaron und Synthese halogenierter Cumarone (gemeinschaftlich mit **O. Richter** und **K. P. Grälert**). Bei der Einw. von Halogen auf die Monohalogenide des Cumarons wurden folgende Verbb. erhalten.

1,2-Dibromcumaron. B. unter HBr-Abgabe bei Einw. von 2 Atomen Br auf Monobromcumaron in CS_2-Lsg.; bei niederer Temperatur erstarrendes (F. 27°) Öl, Kp. 269—270°, das in äth. Lsg. durch weitere Bromzufuhr in *1,2,4(?)-Tribromcumaron*, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 85°, Kp. 315—320°, übergeht. Beide Verbb. reagieren nicht mit Ag_2O; durch konz. HNO_3 entsteht aus dem Dibromid (neben Pikrinsäure) ein Nitrokörper, F. 188°.

Läfst man auf eine äth. Lsg. von Monochlorcumaron freies Chlor einwirken, so entsteht ein *1,2-Trichlorhydrocumaron* (oder 1,2,4(?)-Trichlorcumaron), weifse Nadeln (aus A.), F. 78°, Kp. 258—260° ohne erhebliche Zers. Das durch Addition von 2 Atomen Cl an Monochlorcumaron entstehende Additionsprod. spaltet beim Destillieren HCl ab und geht in *1,2-Dichlorcumaron*, Blättchen, F. 25—26°, Kp. 226—227°, über; daneben entsteht noch ein anderes Dichlorcumaron vom F. 42—43°, das bei weiterem Chlorieren ein *Tetrachlorcumaron* vom F. 131° liefert. Die Konstitution dieser Verbb. ist noch unsicher.

Um *Monochlorcumaron* darzustellen, ist es zweckmäfsiger, in die stetig gerührte Lsg. des Cumarons in CS_2 Chlor bei niederer Temperatur so lange einzuleiten, bis es unabsorbiert entweicht, und das entstehende Dichlorid durch häufiges Destillieren zu zerlegen; dies Monochlorid kann natürlich keine einheitliche Verb. sein, vielmehr ist es ein Gemisch aus 1- u. 2-Chlorcumaron. Sein Kp. liegt, entgegen den Angaben von KRÄMER u. SPILKER, bei 199—202° (auch bei dem aus dem Dichlorid und alkoh. KOH gewonnenen Prod.; D^{18}. 1,2400, n_D^{22} = 1,5735), und im Kältegemisch läfst es sich nicht zum Erstarren bringen. Läfst man das Chlor nicht unter guter Kühlung einwirken, so tritt leicht ein Cl-Atom in den Kern ein, und man erhält aus den höheren Fraktionen eine von dem 1,2-Dichlorcumaron verschiedene, bei 72° schm. Verb. (1,4(?)-Dichlorcumaron?).

4-Bromcumaron. B. neben *Bromaldehydophenoxyessigsäure* (F. 163—164°) bei 12stündigem Erhitzen von Bromsalicylaldehyd, Chloressigsäure und überschüssigem KOH in alkoh., wss. Lsg. auf 180°; bei 140—150° und Verwendung nur der berechneten Menge KOH entsteht bedeutend mehr Bromaldehydophenoxyessigsäure, die nach der RÖSSING'schen Methode nur Spuren Bromcumaron, aber grofse Mengen *Bromcumaroxyessigsäure*, $C_6H_3Br(CH:CH\cdot COOH)OCH_2\cdot COOH$, F. 255—256°, liefert. Erhitzt man den Bromsalicylaldehyd mit Chloressigsäure und der berechneten Menge KOH auf 198—200°, so erhält man neben Bromcumaron auch *Bromcumarilsäure*,



C_6H_3Br C·COOH, F. 253°. Das 4-Bromcumaron ist ein schwach gelbes, angenehm riechendes, im Kältegemisch erstarrendes (F. +6—7°) Öl, Kp. 226°, D^{15}. 1,593 n_D^{15} = 1,6084, das mit H_2SO_4 keine charakteristische Färbung liefert.

Digitized by Google

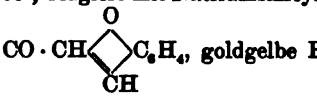
4-Chlorcumaron. B. analog derjenigen der Bromverb. aus Chlorsalicylaldehyd, Chloressigsäure und überschüssigem KOH bei 160°. Öl, Kp. 215—217°, D^{16}. 1,262, n_D^{16} = 1,5778. Giebt mit H_2SO_4 keine charakteristische Färbung, wird aber sehr leicht von ihr polymerisiert. *Chloraldehydophenoxyessigsäure.* Krystalle (aus W.), F. 169—170°. — *4,1-Chlorcumarilsäure.* B. analog derjenigen der Bromverb., F. 258°, sublimiert in Nadeln.

6-Chlorcumaron. Entsteht in kleiner Menge aus o-Chlorphenoxylacetal mittels entwässerter Oxalsäure. Öl, Kp. 210—212°.

B. Einwirkung von Halogenen auf die Naphtofurane. β-Naphto-α-furan addiert in abs. äth. Lsg. 1 Mol. Chlor unter B. des leicht zers. *7,8-Dichlor-β-naphtohydrofurans* vom F. 74°, das beim Erhitzen mit Pyridin oder alkoh. KOH das wahrscheinlich nicht einheitliche *Monochlornaphtofuran*, glänzende Blättchen (aus A.), F. 55°, liefert. Überschüssiges Chlor und noch leichter Brom wirken auf β-Naphto-α-furan in CS_2-Lsg. besonders im Sonnenlichte ein; im ersten Falle entsteht ein *Trichlornaphtofuran*, fast weifses, mikrokrystallinisches Pulver (aus A.), F. 144°, im anderen *4-(resp. 5-)8-Dibrom-β-naphto-α-furan*, Nadeln (aus A.), F. 82°.

α-Naphtofuran addiert in äth. Lsg. ebenfalls zwei Atome Chlor, von denen eins beim Kochen mit alkoh. KOH unter B. von *1-(resp. 2-)Chlor-α-naphtofuran*, Nadeln, F. 47°, abspaltbar ist. In gleicher Weise läfst sich ein *1-(resp. 2-)Monobrom-α-naphtofuran*, Kryställchen (aus Alkohol), F. 76°, darstellen; vier Atome Br erzeugen indessen ein in einem Benzolkern substituiertes Bromid, das beim Behandeln mit alkoh. KOH das *1-(?)Dibrom-α-naphtofuran*, Nadeln, F. 109°, liefert.

C. Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Cumaron (Stoermer und Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2094; C. **97**. II. 853). Die Synthese nitrierter Cumarone ist bisher nicht gelungen.

D. Synthese von Ketonderivaten des Cumarons. Das aus Natriumsalicylaldehyd u. Chloraceton entstehende 1-Acetylcumaron läfst sich durch $KMnO_4$ unter Eiskühlung zur *Cumaroylameisensäure*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot COOH$, glänzende Nädelchen, F. 156°, oxydieren; das aus ihm durch Einw. von Brom entstehende *Bromid*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot CH_2Br$, F. 89°, reagiert mit Natriumsalicylaldehyd unter B. des *Dicumarylketons*,  , goldgelbe Blättchen (aus A.), F. 154°. Aus den halogenierten Salicylaldehyden entstehen die entsprechenden im Benzolkerne substituierten Ketone, so aus Bromsalicylaldehyd, $C_6H_3 \cdot Br^4OH^1CHO^2$, das *1-Acetyl-4-bromcumaron*, leicht sublimierende Nadeln, F. 109—110°, aus Chlorsalicylaldehyd das *1-Acetyl-4-chlorcumaron*, weifse Krystalle vom F. 104°.

E. Synthese von Methoxylcumaronen. Auf die Kondensation der drei isomeren Methoxyphenoxylacetale wirkt die Ggw. der Methoxylgruppe nicht begünstigend; sie gelingt beim m- und p-Derivat am leichtesten durch Kochen des Acetals mit gewöhnlicher verd. H_2SO_4, während diese Methode bei der o-Verb. versagt. Die bei diesen Kondensationen auftretenden Polymeren der Methoxycumarone liefern, trocken destilliert, die Monomeren nicht zurück.

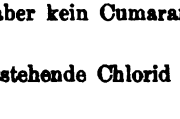
4-Methoxylcumaron. B. aus *Methylacetalylhydrochinon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, (farbloses Öl, Kp_{25}. 192—194°) nach der Chlorzinkmethode oder durch Kochen mit verd. H_2SO_4; eigentümlich süfslich riechendes Öl, Kp. annähernd 230 bis 240°. — *5-Methoxylcumaron.* Entsteht analog aus *Methylacetalylresorcin* (farbloses Öl, Kp_{15}. 170—172°); süfslich riechende Fl., Kp. 232—233° (Will und Beck geben Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1784 wohl irrtümlich Kp. 178—180° an), D^{16}. 1,1567, n_D^{16} = 1,5664. Färbt sich beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 intensiv violett. Pikrat, F. 64 bis 65°. (Liebig's Ann. **312**. 237—336. 28/9. [11/7.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

Helle.

Digitized by Google

R. Stoermer, *Synthese und Abbaureaktionen in der Cumaronreihe.* (Fortsetzung von Seite 1071.) IX. Die Aufspaltung des Cumarons und Naphtofurans. Während die Einw. von starker HCl auf Cumaron oder Monochlorcumaron zu starker Verharzung führt, gelingt die Umsetzung des letzteren mit überschüssigem alkoh. KOH im Autoklaven bei etwa 180—190°. Unter den Prodd. der Einw. des alkoh. Kalis auf Chlorcumaron, von denen die o-Oxyphenylessigsäure früher schon erhalten wurde, finden sich neben Cumaranon auch aldehydische Verbb., deren Isolierung bisher allerdings nicht sicher gelungen ist. Zuweilen, und besonders, wenn statt alkoh. Kalis Na-Äthylat verwendet wurde, bildeten sich auch geringe Mengen der *Äthylätheroxyphenylessigsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5)CH_2 \cdot COOH$, derbe Nadeln (aus W.), F. 102—103°.

Die *o-Oxyphenylessigsäure*, $C_6H_4(OH)CH_2 \cdot COOH$ (das im Benzolkern substituierte, bei 72° schm. Dichlorcumaron giebt analog eine *Chloroxyphenylessigsäure*, $C_6H_2 \cdot Cl^5(OH)^2 \cdot CH_2 \cdot COOH^1$, F. 129,5°, deren *Lakton* bei 23° schm.), schmilzt in reinem Zustande bei 144—145°, ist ll. in A., zl. in W., wl. in k. Chlf. Natriumsalz, $C_8H_7O_3Na + H_2O$, warzenförmige Krystalle. Bariumsalz, $(C_8H_7O_3)_2Ba + 4H_2O$. Durch trockene Dest. geht die S. (Kp. 240—243°) in ihr *Lakton* (Kp. 248—252°) über, das in einer stabilen, bei 49° schm., triklin krystallisierenden u. einer labilen Modifikation, F. 28—28,5°, wahrscheinlich monoklin krystallisierend, existiert, von denen FRITSCH die erste unter Händen gehabt hat; beide Formen sind wechselseitig ineinander überführbar. Das Lakton reagiert sehr leicht mit NH_3 (*o-Oxyphenylacetamid*, Blättchen aus A. + Chlf., F. 116—117°), Anilin (F. des Anilids 151—152°), Hydrazin (F. des Hydrazids 153—154°) und Phenylhydrazin (F. des Phenylhydrazids 180°). Das aus ihm durch $POCl_3$ gebildete reine 4-Chlorcumaron (Kp. 203°, korr.) liefert im Gegensatz zu dem aus Dichlorcumaron dargestellten Chlorcumaron bei der Einw. von alkoh. KOH nur o-Oxyphenylessigsäure, aber kein Cumaranon.

Das aus Cumaranon durch Einw. von PCl_5 entstehende Chlorid 

verhielt sich, wie Vf. fand, bei verschiedenen Darst. insofern verschieden, als es sich einmal (im Vakuum) unzers. destillieren ließ, ein anderes Mal dagegen beim Sieden unter gewöhnlichem Drucke sich unter Abspaltung von HCl zersetzte, wobei u. a. *2-Chlorcumaron*, Kp. 199—201°, sich bildet.

Außer den bereits angeführten Verbb. entstehen ferner bei der Einw. alkoh. Kalis auf Chlorcumaron ein sehr stark riechender, leicht flüchtiger, vielleicht ringförmiger Körper mit dreifacher Kohlenstoffbindung, sowie etwas *Oxyphenylessigsäurelakton* und das 1- (wenig) und *2-Äthoxycumaron*, die beide in der vom Lakton befreiten Fraktion 233—240° enthalten sind.

In gleicher Weise, wie beim Chlorcumaron, verläuft die Aufspaltung beim Chlor- und Bromnaphtofuran, nur einfacher und ohne B. vieler Nebenprodd. So entsteht aus Chlor-β-naphto-α-furan die *β-Oxy-α-naphtylessigsäure*, $C_{10}H_6(OH)CH_2 \cdot COOH$, weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 147°; beim Erhitzen im Vakuum geht sie in ihr Lakton, zu Warzen vereinigte Nadeln (aus A.), F. 104°, Kp_{20}. 234°, über, das sich dem Lakton der o-Oxyphenylessigsäure sehr ähnlich verhält, aber noch etwas beständiger ist als dieses. Das früher beschriebene Dibromnaphtofuran liefert in gleicher Weise eine *gebromte Oxynaphtylessigsäure*, wollige Nadeln (aus verd. A.), F. 166°, die beim Behandeln mit NaHg in alkoh. Lsg. entbromt wird u. in Oxynaphtylessigsäure vom F. 147° übergeht. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zers. sich die S., im Vakuum dagegen destilliert ihr *Lakton*, weiße Krystalle, F. 97°, Kp_{20}. 310°, über, das gleichfalls sehr beständig ist. Bei der Oxydation der Bromoxynaphtylessigsäure mittels $KMnO_4$ entsteht β-Bromphtalsäure, woraus sich ergiebt, daß das Br-Atom

Digitized by Google

dem nicht hydroxylierten Benzolkern angehört und im Dibromnaphtofuran die Stelle 4 oder 5 einnimmt.

Aus dem Trichlor-β-naphtofuran vom F. 144° entsteht durch alkoh. KOH eine *Dichloroxynaphtylessigsäure*, silberglänzende Blättchen, F. 194°.

Aufspaltung des Cumarons zum o-Oxymandelsäurealdehyd. Bei der Einw. von krystallisiertem Na-Acetat (oder Borax) auf das Dichloradditionsprodukt des Cumarons bildet sich neben Monochlorcumaron nicht der Glykol des Hydrocumarons, $C_6H_4\langle{}^{O}_{CH\cdot OH}\rangle CH\cdot OH$, sondern der ihm isomere *o-Oxymandelsäurealdehyd*, $C_6H_4(OH)CHOH\cdot CHO$, biegsame Nadeln (aus h. W.), F. 63—64°. Mit NaOH färbt sich der Aldehyd sofort gelb, und beim Erwärmen entweicht ein Silberlsg. reduzierendes Gas (Formaldehyd?); aus der alkal. Fl. fällt beim Ansäuern Salicylaldehyd aus. — *Semicarbazon*. Diese Verb. wurde nicht ganz rein erhalten; das reinste Präparat schmolz bei 189—190°. — *Osazon*. Orangerote Krystalle (aus A.), F. 197°. — Vf. behält sich die weitere Unters. des Aldehyds vor. (Liebig's Ann. **313**. 79—97. 4/10. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

Angelo Angeli u. Francesco Angelico, *Über die β-Nitroindole*. (Vgl. Angeli und Spica, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 218; C. **99**. II. 341.) Die Konstitution der *β-Nitrosoindole* (Formel I.) wird bestätigt dnrch ihr Verhalten bei der Oxydation. So liefert *β-Nitrosophenylindol* in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat *Benzoylanthranilsäure*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)(COOH)$, die durch ihr *Anhydrid* charakterisiert wurde. Für letzteres nehmen Vff. die Formel II. an, die von einer tautomeren Formel der Benzoylanthranilsäure herzuleiten wäre. Analog wie die Nitrosophenole lassen sich auch die Nitrosoindole leicht zu den entsprechenden, bisher nicht darstellbaren *Mononitroindolen* (Formel III.) oxydieren, und zwar geht die

I. $C_6H_4\langle{}^{C(NOH)}_{N}\rangle C\cdot R$ II. $C_6H_4\langle{}^{CO-O}_{N=C\cdot C_6H_5}$ III. $C_6H_4\langle{}^{C(NO_2)}_{NH}\rangle C\cdot R$

Oxydation bei den ein aliphatisches Radikal enthaltenden Nitrosoindolen am besten in alkal. Lsg., bei Ggw. aromatischer Radikale in alkal. und in saurer Lsg. vor sich. Bei der direkten Nitrierung der Indole mit Salpetersäure entstehen nur Polynitroderivate. Mit Jodalkyl geben die Nitroindole bei Ggw. von Natriumalkoholat die entsprechenden Monoäther. Während jedoch der *Äthyläther* des *Mononitrophenylindols* der Einw. von Alkali widersteht, liefert der *Älhyläther* der entsprechenden *Dinitroverb.* beim Kochen mit alkoh. Kali leicht die entsprechende *Azoxyverbindung* (Formel IV.). In analoger Weise reagiert auch mit Hydroxylamin (vgl. Angeli, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1884; C. **96**. II. 484) nur der Äthyläther des Dinitrophenylindols unter B. des entsprechenden *Nitrosophenylhydroxylamins* (Formel V.),

IV. $C_6H_5C\langle{}^{CNO_2}_{NC_2H_5}\rangle C_6H_3-\underset{O}{N-N}-C_6H_3\langle{}^{CNO_2}_{NC_2H_5}\rangle CC_6H_5$ V. $(HO_2N_2)C_6H_3\langle{}^{CNO_2}_{NC_2H_5}\rangle CC_6H_5$

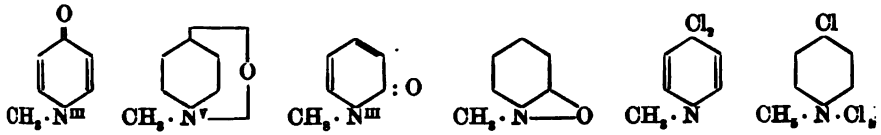
nicht aber der Äthyläther der Mononitroverb. Diese Inaktivität des Äthyläthers der Mononitroverb. gegen alkoh. KOH und gegen Hydroxylamin wird bedingt durch die Ggw. der zwei in o-Stellung zur NO_2-Gruppe befindlichen Radikale. So vermag auch, im Gegensatz zum Nitrobenzol, *Dinitromesitylen*, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$, als o-disubstituiertes Nitroderivat nicht mit Hydroxylamin zu reagieren, und weisen Vff. auf die analogen Beobachtungen von V. Meyer in der Reihe der Ester und von E. Fischer in der der Amine hin.

Digitized by Google

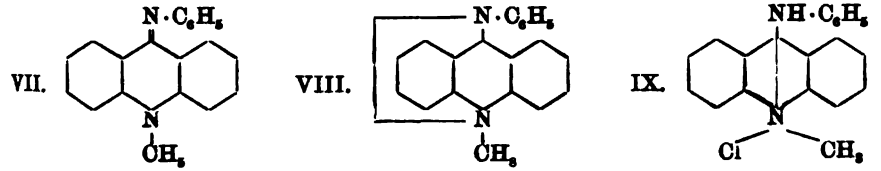
Experimenteller Teil. *β-Nitromethylindol*, $C_9H_8O_2N_2$. B. Zu einer gut gekühlten Lsg. von 5 g des Natriumsalzes des β-Nitrosomethylindols in ca. 50 ccm W. fügt man allmählich eine k. gesättigte Lsg. von $KMnO_4$, entfärbt das überschüssige $KMnO_4$ mittels Kaliumbisulfit und fällt im Filtrat durch CO_2 das Nitroprod., das durch Behandeln mit verd. H_2SO_4 noch von dem unveränderten Nitrosomethylindol befreit wird. Aus verd. A. glänzende gelbliche Schuppen, F. 237°. — *Nitrophenylindol*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Dasselbe entsteht bei der Oxydation des Nitrosophenylindols durch HNO_3 oder $KMnO_4$, am besten aber, ohne B. von Nebenprodd., wenn man zu der in sd. Essigsäure suspendierten Nitrosoverbb. allmählich Chromsäure fügt. Aus Essigsäure oder A. gelbe Krystalle, F. 238—239°. Die bei der Oxydation von Nitroso- oder Nitrophenylindol erhaltene *Benzoylanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, F. 179—181°, gab beim Erhitzen mit Acetanhydrid das entsprechende *Anhydrid*, $C_{14}H_9O_2N$, aus PAe. feine, weiße Krystalle, F. 122—123°. — *Äthyläther des Mononitrophenylindols*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. B. Beim Erhitzen von 1 g des Nitrokörpers mit 0,66 g C_2H_5J und 0,1 g Natrium, gel. in A. Gelbe Nadeln, F. 175°. *Dinitrophenylindol*, $C_{14}H_9O_4N_3$, entsteht neben der Mononitroverb. bei der Einw. von HNO_3 auf die essigsaure Lsg. des Nitrosophenylindols, glatter direkt aus dem Phenylindol (20 g), in Essigsäure (125 ccm) gel., durch Behandlung zunächst mit 10 g $NaNO_2$ und darauf mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,4). Gelbe Schuppen, F. über 280°. *Äthyläther des Dinitrophenylindols*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$. B. Beim Erhitzen von 1 g des Dinitroindols mit 10 g A., 0,1 g Natrium und 0,7 g C_2H_5J. Aus absolutem A. goldgelbe Nadeln, F. 221°. Das bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat bei Ggw. von Natriumalkoholat auf diesen Äther erhaltene *Nitrosohydroxylamin*, l. in Alkali, ist sehr wenig beständig. Die beim Kochen von 0,5 g des Äthers mit überschüssigem, alkoh. Kali erhaltene *Azoxyverb.*, $C_{32}H_{26}O_5N_6$, bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, F. über 285°, unlöslich in allen Solvenzien. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 268—83. 1/10. [Juni.] Palermo. Chem.-pharmaz. Lab.) ROTH.

Hermann Decker, *Zur Konstitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen.* Die älteren (Keton-) Formeln der *Pyridone* etc. (I. und III.) sind, besonders von OTTO FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 609; **32**. 1297. 1307; C. **98**. I. 1127; **99**. I. 1288), durch Formeln mit Brückensauerstoffatom und fünfwertigem Stickstoff (II. und IV.) ersetzt worden. Danach müßten die Pyridone Ammoniumverbb. sein; dem widerspricht aber ihr Verhalten in der Wärme; sie sind unzers. destillierbar. Auch ist die Nichtexistenz der *Dichloride* (V.) kein Beweis gegen die Ketonformel, da sich solche Dichloride unter allen Umständen in Chlormethylate (VI.) umlagern müßten, welche dann in der γ-Reihe beständig sind, während die Chlormethylate der α-Chlorpyridine in Chlormethyl und Chlorpyridin zerfallen. So zers. sich auch α-Bromchinolinjodmethylat leicht zu α-Bromchinolin unter Einw. des Lichts.

I. II. III. IV. V. VI.



VII. VIII. IX.



Digitized by Google

Gegen den fünfwertigen Stickstoff sprechen ferner die Arbeiten KNORR's (Einw. von Benzoylchlorid und Jodmethyl auf Chinolone).

Vf. zieht auch bei den Prodd. der Einw. von Anilin (und Naphtylamin) auf Methylakridone die Formel VII. der FISCHER'schen (VIII.) vor, weil bei der B. einer Substanz der Formel VIII. aus dem Salz (IX.) das Ammoniumhydroxyd mit dem Wasserstoff der Anilidogruppe sich anhydrisieren müßte, und derartige Vorgänge noch nicht beobachtet sind. Theoretisch sind die Brückenformeln bei niederer Temperatur denkbar; nachgewiesen bisher in keinem Falle. (J. pr. Chem. [2] **62**. 266—70. 4/10. [Juli 1900.] Petersburg.) RASSOW.

Physiologische Chemie.

L. Marchlewski und **C. A. Schunck**, *Zur Kenntnis des Chlorophylls.* (J. pr. Chem. [2] **62**. 247—65. — C. **1900**. II. 343.) RASSOW.

E. Léger, *Über das Barbaloïn.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 55; vergl. S. 388.) Nachzutragen sind folgende Mitteilungen über *Aloëmodin*, $C_{15}H_{10}O_3$. Stellt man die Aloïne nach dem früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 672; C. **99**. II. 442) angegebenen Verf. dar, so enthalten die Mutterlaugen noch Aloïne, welche man durch Verdünnen mit Methylalkohol und Schütteln mit Chlf. isolieren kann. Die erhaltenen Produkte enthalten Barbaloïn, Isobarbaloïn und Aloëmodin (vergl. TSCHIRCH und OESTERLE, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 174). Das Aloëmodin kann durch Behandeln des Gemisches mit reinem Chlf. und Erhitzen des Verdampfungsrückstandes des Chlfs. mit Methylalkohol, in welchem das Aloëmodin swl. ist, isoliert werden; durch Umkrystallisieren aus viel sd. Methylalkohol erhält man das reine Aloëmodin in orangegelben Nadeln, F. 224°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 785—87. 5/10.) HESSE.

E. Léger, *Über das Isobarbaloïn*, $C_{16}H_{18}O_7$. Diese neue, früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 669; C. **99**. II. 210) bereits angekündigte Verb. begleitet das Barbaloïn in der Barbadosaloë, wird durch Umkrystallisation aus Methylalkohol gereinigt; krystallisiert aus Methylalkohol mit 3 Mol. H_2O, aus W. mit 2 Mol. H_2O, prismatische, hellgelbe Nadeln. Beim Behandeln des Isobarbaloïns mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin entsteht eine Dibenzoylverb., welche dieselben Eigenschaften wie Dibenzoylbarbaloïn hat. — *Trichlorisobarbaloïn*, $C_{16}H_{15}Cl_3O_7 + 4H_2O$, gelbglänzende, prismatische Nadeln. — Beim Erhitzen des Trichlorisobarbaloïns mit Acetylchlorid (Rohr) entsteht *Triacetyltrichlorisobarbaloïn*, F. 158—159°, welches viele Ähnlichkeit mit Triacetyltrichlorbarbaloïn hat. Das Isobarbaloïn ist leichter oxydierbar als das Barbaloïn. Eine Spur Substanz giebt mit HNO_3 eine schöne, rote Färbung, mit KLUNGE's Reagens eine rotviolette Färbung. — *Tribromisobarbaloïn* ist der bisher als Tribrombarbaloïn beschriebene Körper. — Isobarbaloïn steht wie Barbaloïn mit Anthracen in Beziehungen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 787 bis 789. 5/10.) HESSE.

E. Léger, *Über die Aloïne aus Natalaloë.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 789 bis 792. 5/10. — C. **99**. II. 210.) HESSE.

E. Léger, *Über die Aloïne aus Kapaloë.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 792 bis 794. 5/10. — C. **1900**. II. 388.) HESSE.

Thomas Kosutány unter Mitwirkung von **R. Windisch**, **E. von Héricz Tóth**, **Ladislaus von Széll** u. **Adolf Faltin**, *Studien über die Bohne.* Der in letzter Zeit zurückgegangene Export ungarischer Bohnen nach Frankreich veranlaßte die Unters. einer Anzahl französischer u. ungarischer Bohnen, um die Ansprüche des französischen Marktes und die Eigenschaften der in Ungarn gebauten Bohnen kennen zu lernen.

Digitized by Google

(Der von **Linhart** übernommene botanische Teil der Arbeit erstreckte sich auf Beschreibung und den Anbau der untersuchten Bohnen.)

Die geernteten Früchte wurden ebenfalls untersucht zur Feststellung des Einflusses von Boden und Klima auf die chemische Zus. Die original-ungarischen Bohnen enthalten mehr Proteïn und Kohlehydrate und weniger Rohfaser wie die original-französischen, können daher für nahrhafter und wertvoller angesehen werden. Die nachgebauten französischen Bohnen dagegen zeigten erhebliche Zunahme des Proteïngehalts u. Verminderung der Rohfaser u. überholten beträchtlich die ungarischen, deren Proteïngehalt bei weitem nicht in dem Maſse zugenommen hatte. Die günstigen Veränderungen werden der sorgfältigen Vorbereitung und Düngung des Bodens und der sehr guten Witterung zugeschrieben. Durch Kochverss. (die Bohnen wurden in Drahtnetzcylindern von Wasser bedeckt gekocht, in halbstündigen Intervallen nach dem Abtropfen gewogen u. Gewichtsabnahme als Beginn des Zerkochens angesehen) wurde konstatiert, daſs die Bohnen sich am leichtesten in destilliertem W., dann in Donauwasser, Brunnenwasser und schlieſslich Leithawasser kochen lieſsen, der Kalkgehalt des Wassers war dem nicht proportional. Die nachgebauten Bohnen nahmen zuerst weniger W. auf wie die Originalsamen, kamen ihnen nach einstündigem Kochen gleich u. überholten sie bei längerem Kochen. Die Kochbarkeit der frischen Samen ist geringer wie die der älteren, wahrscheinlich infolge des höheren Proteïngehalts. Durch Zugabe von Soda wird die Kochbarkeit erhöht, durch Gipswasser herabgesetzt. Ferner wurde bestimmt: Volum der Bohnen, D. und 100 Korngewicht vor und nach dem Anbau. Die empfehlenswerten Sorten werden besonders hervorgehoben.

Das durch Ätherextraktion bei niederer Temperatur erhaltene *Bohnenöl* ist lichtgelb und sondert beim längeren Stehen einen weiſsen, sich beim Erwärmen wieder lösenden Nd. ab. Bei 100° getrocknet bräunt sich das Öl und scheidet eine harzartige, aus Schwefel und Lecithin bestehende Masse ab. D. 0,9670, HEHNER'sche Zahl 78,5, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 2,46, Verseifungszahl 135,4, Jodzahl 119,9, Refraktion 81,5 bei 25°, 72,5 bei 40°, Refraktion der unlöslichen Fettsäuren 69 bei 40°. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 463—79. 9/10. Magyar-Óvár.) MACH.

V. Harlay, *Das proteolytische Ferment der keimenden Samen.* Auf Grund der Ergebnisse früherer Arbeiten hat Vf. angenommen, daſs die proteolytischen, pflanzlichen Fermente, welche wie das animalische Pepsin die B. des grünwerdenden Chromogens (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 468; C. **99**. II. 60) hervorzurufen vermögen, bei gewissen, ausgewachsenen Phanerogamen vorkommen, während die Fermente, welche wie das animalische Trypsin reichlich Tyrosin erzeugen, in gewissen, rasch wachsenden Pflanzen, z. B. den Pilzen, sich finden. Demnach stand zu erwarten, daſs die proteolytischen Fermente der keimenden Samen dem Trypsin analog Tyrosin produzieren. Vf. hat keimende Linsen in dieser Beziehung untersucht und das erwartete Resultat erhalten. Zu dem gleichen Schluſs waren auf einem anderen Wege auch FERNBACH u. HUBERT (S. 391) bei der Gerste gelangt, und vermutlich ist bei allen keimenden Samen das Resultat das gleiche. Experimentell ist es vom Vf. noch beim Johannisbrotsamen nachgewiesen; zugleich wurde bei diesen und den Linsensamen die Abwesenheit des das grünwerdende Chromogen erzeugenden Fermentes konstatiert, da der durch Ammonsulfat erzeugte Nd., mit Essigsäure behandelt, keine grüne oder fluoreszierende Lsg. lieferte. Die proteolytischen Fermente der keimenden Samen scheinen demnach denen der Pilze analog zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 623—26. [15/10.*] Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

E. Pflüger, *Der gegenwärtige Zustand der Lehre von der Verdauung und Resorption der Fette und eine Verurteilung der hiermit verknüpften physiologischen Vivisektionen am Menschen.* Vf. wendet sich in erster Linie gegen J. MUNK (Centr.-

Digitized by Google

Bl. f. Physiol. **14**. 121; C. **1900**. II. 390), nach welchem bekanntlich die Fette zum Teil als solche als Seifen resorbiert werden. Die lebendige Epithelzelle läfst unter dem Mikroskop niemals, wenn Fett aus der Darmhöhle in sie eindringt, in der dicken Zellhaut, durch welche das Fett wandern mufs, Fetttröpfchen erkennen. Dafs die Fette nur nach voraufgegangener Spaltung resorbiert werden, geht auch aus Verss. von LUDWIG und CASH (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN] Physiol. Abt. **1880**. 327) hervor, die eine Fettresorption, ohne dafs im Darme eine Emulgierung des Fettes stattfand, beobachteten. — Die Priorität der Entdeckung, dafs Fettsäuren oder Seifen für die Ernährung annähernd den gleichen Wert wie Neutralfette haben, kommt nicht J. MUNK, sondern KÜHNE und RADZIEJEWSKI (VIRCHOW's Arch. **43**. 275 u. **56**. 214) zu, welche nachgewiesen haben, dafs nicht nur Seifen in ausgezeichneter Weise resorbiert werden, sondern auch zur Fettmästung dienen.

Vf. zeigt, dafs der Schmelzpunkt des Hundefettes verschiedener Individuen sehr variiert, so dafs es nicht angeht, aus einem niedrigen Schmelzpunkt des Fettes auf eine Resorption von Rüböl nach Verfütterung von Rüböl zu schliefsen. — Da für das palmitinsaure Äthyl eine vollständige Spaltung im Verdauungstraktus nachgewiesen ist, und es feststeht, dafs die Nahrungsfette eine umfangreiche Spaltung erfahren, so ist anzunehmen, dafs auch die Nahrungsfette vor der Resorption vollständig gespalten werden. Würden die Fette zum Teil als solche resorbiert, so würden sie sich ganz anders verhalten, als die Eiweifsstoffe und Kohlehydrate, die vor der Resorption in l. Form übergeführt werden. (PFLÜGER's Arch. **82**. 303—80. 23/10. Bonn. Physiol. Lab.) SIEGFRIED.

V. Henriques u. **C. Hansen**, *Zur Frage der Fettresorption.* PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **80**. 161; C. **1900**. I. 915) hat den Satz aufgestellt, dafs das Fett erst nach vorheriger Spaltung resorbiert wird. Vff. haben zur Prüfung dieser Lehre Verss. angestellt, bei denen ein aus Paraffin, bezw. Paraffinöl u. Schweinefett hergestelltes Gemisch an Tiere verfüttert wurde. Ein solches Gemisch bildet mit Sodalag. eine bleibende Emulsion. Wird Neutralfett resorbiert, so war anzunehmen, dafs auch das mit diesem gemischte Paraffin resorbiert werde. Es wurde jedoch das Paraffin vollständig mit den Exkrementen ausgeschieden, während das Fett fast vollständig resorbiert wurde. Deshalb ist anzunehmen, dafs das Fett in diesen Verss. in gelöster Form resorbiert worden ist. (Centr.-Bl. f. Physiol. **14**. 313—16. 29/9. [4/9.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Kgl. Hochsch. f. Veterinärwesen u. Landwirtsch.) SIEGFRIED.

E. Pflüger, *Nachschrift zu der vorhergehenden Abhandlung, betreffend die neueste Arbeit über Fettresorption von V. Henriques und C. Hansen.* Vf. konstatiert, dafs durch die Verss. von HENRIQUES u. HANSEN (s. obiges Referat) zu Gunsten seiner Auffassung von der Fettresorption festgestellt sei, dafs das Fett nur in gelöster Form resorbiert werde. Er wendet sich gegen die Behauptung von HENRIQUES u. HANSEN, dafs seine Lehre der Fettresorption ohne irgend einen Beweis u. ohne neue Unterss. veröffentlicht worden sei, da seine mkr. Unterss. über das Verhalten der Cylinderepithelien des Dünndarms erst bei dieser Gelegenheit vom Vf. veröffentlicht worden seien. (PFLÜGER's Arch. **82**. 381—83. 23/10. Bonn. Physiol. Lab.) SIEGFRIED.

Agrikulturchemie.

S. Krawkow, *Bewegung des Wassers und der Salzlösungen im Boden.* (Vorläufige Mitteilung.) In weiten, mit fein gesiebtem Diluvialsand und lehmigem Sand gefüllten Glasröhren wurde das Eindringen des W. von oben nach unten, die horizontale und die kapillare Bewegung festgestellt. Die Wasserbewegung erfolgt viel langsamer im lehmigen Sand wie im Diluvialsand und vollzieht sich am schnellsten

Digitized by Google

von oben nach unten, am langsamsten von unten nach oben. Die Schnelligkeit und Höhe der Kapillaraufsaugung steht (bei Diluvialsand) im umgekehrten Verhältnis zum Feuchtigkeitsgehalt. Die Menge des durchdringenden W., wie auch die Schnelligkeit des Eindringens, steht in geradem Verhältnis zur Wasserhöhe, die über dem Boden konstant gehalten wurde, also auch zur Menge der atmosphärischen Ndd.

Die Bestimmung der kapillaren Hebung von Salzlsgg. ergab, dafs die Schnelligkeit der Hebung nicht von der Natur des Salzes, sondern von der Konzentration abhängig ist. Bei Anwendung derselben Konzentration (5,8 g pro Liter) zeigte sich, dafs durch Zugabe jedes Salzes die kapillare Hebung gehemmt wird, und zwar tritt dies im stärkeren Mafse bei den nicht absorbierbaren Salzen ein. Diese Erscheinung ist bei lehmigem Sande deutlicher als bei Diluvialsand. Aus den Unterss., die über den Einfluſs der Düngung des Bodens mit verschiedenen trockenen Salzen auf die kapillare Wasserbewegung angestellt wurden, lassen sich vor der Hand noch keine bestimmten Schlüsse ziehen. Bemerkenswert ist, dafs durch Zugabe von Gips ($CaSO_4 + 2H_2O$) und kohlensaurem Kalk sowohl die kapillare Bewegung als auch die in der Richtung von oben nach unten beschleunigt wird. Die Verss. werden fortgesetzt. (J. f. Landw. **48**. 209—22. 19/10. Berlin. Agronomisch-pedolog. Inst. d. landw. Hochschule.) MACH.

Th. Pfeiffer und **O. Lemmermann**, *Denitrifikation und Stallmistwirkung*. Die vorliegenden Unterss. sollten zur Erweiterung der früher ausgesprochenen Anschauungen (Landw. Vers.-Stat. **51**. 249; C. **99**. II. 66) dienen.

I. Bei den Versuchen in Vegetationsgefäfsen wurde die Wirkung einer mäfsigen, reichlichen und überreichen Stallmistdüngung, teils für sich, teils unter getrennter, bezw. gleichzeitiger Zugabe von Nitrat-N, Kaliumcitrat u. Reinkultur von Bacillus denitrificans II var. auf weifsen Senf studiert und mit den Ergebnissen von Gefäfsen mit (Nitrat) oder ohne N-Düngung vergleichen. Die Aufstellung von N-Bilanzen wurde auf letztere und auf die Gefäfse beschränkt, welche mittlere Stallmistdüngung erhalten hatten.

II. Versuche auf Freilandparzellen sollten über die Unterschiede Aufklärung geben, die zwischen der Wirkung einer verschieden starken Düngung von gelagertem Rinder- und Pferdemist und frischem Pferdekot mit u. ohne Zugabe von Nitrat-N bestehen. In Verbindung hiermit berichten Vff. auch über einige Verss., die zur Aufklärung der Zersetzbarkeit des für die Düngung benutzten, gelagerten u. wenig gepflegten Rinderdüngers angestellt wurden.

Vff. gelangen aus ihren Unterss. zu folgenden Schlüssen: 1. Vermehrung der organischen Substanz (Energiequelle) u. der Denitrifikationsbakterien kann die Ausnützung des N-Vorrats im Boden ungünstig beeinflussen. — 2. Denitrifikationserscheinungen, sofern sie durch Düngung mit Stallmist, Kot etc. veranlafst werden, wurden durch den Dünger auf Grund seines Nährstoff- und auch seines Bakteriengehalts bewirkt. — 3. Die Hypothese von GERLACH, dafs nur an sich schädlich wirkender Stallmist die Ausnützung einer Salpeterbeigabe beeinträchtigen kann, während sonst die in ihm vorhandene Energie zur Zerstörung der entstehenden Nitrate verbraucht wird, entbehrt des thatsächlichen Beweises, steht sogar zu den vorliegenden Ergebnissen wie zu denen GERLACH's im Widerspruch. — 4. Bei der zweiten Ernte ist ein schädigender Einfluſs der unter 1. genannten Faktoren nicht mehr zu bemerken. — 5. Beigabe von Kaliumnitrat sowie von Denitrifikationsbakterien bewirken Entweichen von elementarem N, worauf wesentlich die dabei eintretende Schädigung der N-Ausnutzung zurückzuführen ist. — 6. Das Entweichen von elementarem N infolge Stallmistdüngung ist gegenüber anderer Faktoren, die eine mangelhafte N-Ausnutzung bedingen, wenig von Belang. — 7. Die Ausnützung einer Salpeterdüngung auf leichtem Sandboden ist durch die angewendeten Düngerarten

Digitized by Google

auch bei sehr hohen Gaben nicht beeinträchtigt worden. — 8. Aus Gefäfsverss. abgeleitete Ergebnisse dürfen in bezug auf Stallmistwirkung nicht direkt auf die Praxis übertragen werden. — 9. Aus dem Gehalt verschiedener Stallmistarten an NH_3, Amid und verdaulichem Eiweifs-N läfst sich die verschiedene N-Wirkung nicht ableiten. — 10. Es ist ausgeschlossen, dafs die Entbindung von elementarem N die verschiedenen N-Wirkungen der Stallmistarten genügend erklären könnte; der Gehalt an N-freien organischen Stoffen, speziell Pentosanen, steht zur N-Wirkung bei den vorliegenden Verss. in keinem Verhältnis. — 11. Die Zersetzungsfähigkeit der N-Verbb. in den benutzten Düngern ist sehr verschieden; hierin ist die Hauptursache der verschiedenen Wirkung des Stallmiststickstoffs im allgemeinen zu suchen. — 12. In mangelhaft gelagertem Mist kann selbst unter günstigsten Zersetzungsbedingungen (gleichzeitige starke Abnahme der N-freien Substanzen) die Überführung von N-Verbb. in assimilierbare Form unterdrückt werden; dabei findet weder ein Entweichen von NH_3, noch von N statt, und es tritt nur unbedeutende, bezw. durch Pilz- und Organismenentw. verdeckte Amidabspaltung aus Eiweifs ein. — 13. Vff. vermuten, dafs die Erscheinungen unter 11. und 12. wesentlich auf eine Schädigung der im Miste durch Bakterienthätigkeit erzeugten proteolytischen Fermente zurückzuführen sind, u. behalten sich hierüber weitere Unterss. vor. — 14. Auf die mitunter erhebliche Nachwirkung des Stallmiststickstoffs wird wiederholt hingewiesen. — 15. Ein Teil des Nitrat-N kann bei gleichzeitiger Stallmistdüngung festgelegt werden, wodurch entweder direkt eine vermehrte Ausnutzung oder eine Nachwirkung erzielt wird.

III. Allgemeine Betrachtungen. Im Anschlufs hieran geben Vff. eine kritische Beleuchtung der Denitrifikationsfrage nach ihrem jetzigen Stande. Über das Wesen der Denitrifikation und über die Beziehung zur Ausnutzung des Stallmist-N ist ein abschliefsendes Urteil noch nicht zu fällen. Eine einseitige Verwertung des Denitrifikationsprozesses zur Erklärung der verschiedenartigen Ausnutzung ist weder auf Grund der bisher bekannten für die Denitrifikation besonders günstig liegenden Verss. in Vegetationsgefäfsen, noch der Parzellenverss. möglich, auch widersprechen dem die Ergebnisse einer Anzahl Felddüngungsverss. und statischer Berechnungen. Nach Ansicht der Vff. werden unter der Bezeichnung „Denitrifikation" mindestens folgende drei Faktoren zusammengefafst: direkte Schädigung des Pflanzenwachstums durch grofse Mengen organischer Substanz, Festlegung leicht löslichen Stickstoffs durch vermehrte Organismenthätigkeit u. eigentliche Denitrifikation. Vff. treten gleichzeitig entschieden der Ansicht gegenüber, dafs dem Stallmist-N nicht die ihm früher allgemein zuerkannte wirtschaftliche Bedeutung für den landwirtschaftlichen Betrieb zukommt. (Landw. Vers.-Stat. **54**. 386—462. 9/10. [Dezember 1899.] Jena. Landw. Vers.-Stat. u. Agrik.-Chem. Lab. d. Univ.) MACH.

A. von Daszewski, *Einfluſs des Wassers und der Düngung auf die Zusammensetzung der Asche der Kartoffelpflanze.* Die Pflanzen und Knollen, welche bei den Unterss. von WILMS (J. f. Landw. **47**. 251; C. **99**. II. 628) über den Einfluſs des Wassergehalts und des Nährstoffreichtums des Bodens auf Lebensthätigkeit u. Ausbildung der Kartoffelpflanze geerntet worden waren, wurden vom Vf. auf Gehalt an Asche u. Einzelbestandteilen der letzteren untersucht. Die Unters. beschränkte sich auf die Ernte derjenigen Vegetationsgefäfse, die bei Gabe von teils viel, teils wenig W. vier verschiedene Düngungen, bezw. gar keine Düngung erhalten hatten. Zur Herst. der Asche wurde der TUCKER'sche Veraschungsapp. benutzt. An Einzelbestandteilen wurde bestimmt: Kali, Natron, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor und Kieselsäure. Die Ergebnisse sind im einzelnen und in ihren Beziehungen zur geringen und reichlichen Wassergabe und zur Düngung in Tabellen wiedergegeben und werden eingehend erörtert. Es ergaben sich der Hauptsache nach folgende Schlufsfolgerungen: Der TUCKER'sche App. erleichtert die Ver-

Digitized by Google

aschung und verhindert das Verflüchtigen einiger Bestandteile. Der Wassergehalt des Bodens übt grofsen Einfluſs auf das Leben der Kartoffelpflanze und die Nährstoffaufnahme aus. Bei grofser Feuchtigkeit ist die Kali- u. Phosphorsäureaufnahme absolut höher, relativ geringer, die Calcium- und Chloraufnahme relativ gröſser als bei geringer Bodenfeuchtigkeit. Die Düngung beeinfluſst nicht nur Quantität, sondern auch Zus. der Ernte. Von dem Nährstoff, mit dem gedüngt wurde, wird mehr aufgenommen; beim Kraut ist dies deutlicher erkennbar, als bei den Knollen. An der bei grofser Bodenfeuchtigkeit eintretenden Stärkedepression haben Calcium u. Chlor den gröſsten Anteil. (Inaug.-Dissert. 1900. Göttingen. Agrik.-Chem. Lab. und Lab. des landw. Versuchsfeldes d. Univ.; J. f. Landw. **48**. 223—49. 17/10. Ref. B. Tollens.)

Mach.

Alexius von Sigmond, *Stoffaufnahme zweier Kulturpflanzen.* Die vorliegenden Unterss. beschäftigen sich mit dem Verlauf der Nährstoffaufnahme bei *Mais* und *Tabak*. 1. Mais. Die in Zeitintervallen von ca. 10 Tagen bestimmten Entwickelungsstadien von Maispflanzen, deren Standort 2 Jahre vorher mit Stallmist gedüngt worden war und im Jahre vorher Tabak getragen hatte, zeigten zunächst eine jugendliche träge Wachstumsperiode, der eine lebhaftere bis zur Blütezeit folgte. Der während der Blütezeit verlangsamten Wachstumsenergie folgte eine zweite lebhaftere Periode, sodann eine langsamere während der Stärkeablagerung und schlieſslich eine stürmische Periode, während der die Fruchtkörner reiften. Eine Verallgemeinerung des Entwickelungsganges ist indessen erst nach weiteren Verss. möglich. Bezüglich der Nährstoffaufnahme wurde durch Bestimmung von Trockensubstanz, Rohasche, Phosphorsäure und Stickstoff festgestellt, daſs das Nährstoffbedürfnis ziemlich grofs ist, und die Aufnahme mit der Entwickelung ziemlich gleichartig verläuft. Es zeigt sich schon früh ein allgemeines Nährstoffbedürfnis, doch ist nach den Erfahrungen der Praxis und den Ergebnissen von Düngungsverss. ein spezielles Düngerbedürfnis nicht erwiesen. Der Mais vermag durch die starke Aufschlieſsungskraft seiner Wurzeln sein relativ hohes Nährstoffbedürfnis aus dem Boden zu decken. Vf. kommt zu dem Schluſs, der auch durch die Versuchsresultate beim Tabak bestätigt wird, daſs ein spezielles Düngerbedürfnis einer Kulturpflanze für einen oder mehrere Nährstoffe im Verlauf der Aufnahme abgespiegelt wird, daſs aber aus diesem Verlauf nicht immer auf ein Düngerbedürfnis mit Sicherheit zu schlieſsen ist. Die bewährte Anwendung des Stallmistes beim Mais erklärt sich aus seiner Fähigkeit, den Stallmist während der langen Vegetationsdauer so gut als möglich auszunutzen.

2. Tabak. Beim Tabak zeigte sich ebenfalls eine langsame Entwickelungsenergie in der Jugend und danach einige Perioden wechselnder Intensität. Der Verlauf der Nährstoffaufnahme ergab ein schwaches zeitliches Bedürfnis für Phosphorsäure in der ersten Jugend, desgleichen für Stickstoff, das aber von Beginn der 1. lebhaften Entwickelungsperiode stärker erschien. Die mit der Trockensubstanz bis zur Samenentwickelung annähernd gleichlaufende Gesamtasche nimmt auch während der Fruchtausbildung gegenüber den anderen Nährstoffen stetig zu. Diese Resultate stimmen mit den bisherigen Erfahrungen der Praxis, die vielfach die günstige Wirkung einer besonderen Düngung ergeben hat, überein, bedürfen aber noch weiterer Bestätigungen. Verss. über den Einfluſs der Entköpfung der Tabakpflanze zur Zeit der Knospenbildung auf die Nährstoffaufnahme sind noch nicht abgeschlossen. Die Unterss. werden fortgesetzt. (J. f. Landw. **48**. 251—64. 19/10. Ung.-Altenburg. Chem. Abt. der Landw. Vers.-Stat. für Pflanzenbau.) Mach.

C. von Seelhorst, mit **N. Georgs** und **F. Fahrenholtz**, *Einfluſs des Wassergehalts und der Düngung des Bodens auf die Produktion und Zusammensetzung von Futterpflanzen.* Vf. giebt eine kurze Litteraturübersicht über die einschlägigen Arbeiten. Die vorliegenden Verss. wurden 1899 mit *Rotklee* und *italienischem Rai-*

Digitized by Google

gras ausgeführt. Die eine Hälfte der Gefäße blieb ungedüngt, die andere erhielt Düngung von Kali, Phosphorsäure und Mergel, bei den Grasvers. auch von Stickstoff. Nach dem Aufgehen wurde der Feuchtigkeitsgrad dreifach differenziert und die einzelnen Reihen je auf einen schwachen, mittleren und reichlichen Wassergehalt gebracht. Die Unters. der Ernte erstreckte sich auf Trockensubstanz, N und Eiweiß, Fett, Asche, Phosphorsäure, Kali und Kalk. Als Hauptresultate der Arbeit ergaben sich: Eine Vermehrung des Wassergehalts des Bodens erhöht die absol. Ernte des Klees und des Grases, sowie die der hauptsächlichsten tierischen Nährstoffe im Klee; dagegen war beim Grase eine Erhöhung der N- und Eiweißernte aus Mangel an N im Boden nicht eingetreten. Die Qualität der Ernteprodd. verschlechtert sich mit der Vermehrung des W.'s; der Eiweiß- und Fettgehalt des 1. Kleeschnitts nimmt wesentlich ab. Beim 1. Grasschnitt der gedüngten Reihe zeigt sich dies für das Eiweiß, wohl ebenfalls infolge des N-Mangels, noch mehr. Je feuchter der Klee gestanden hatte, desto geringer war der Trockensubstanzgehalt. 1 Ztr. Kleegrünfutter, bezw. Kleeheu von feuchtem Boden ist weniger wertvoll wie das gleiche Quantum, das von trocknem Boden stammt. Der prozentische Aschengehalt der Futterpflanzen nimmt mit der Vermehrung der Feuchtigkeit zu. (J. f. Landw. **48**. 265—86. 19/10. Göttingen. Lab. des landw. Versuchsfeldes der Univ.) MACH.

Analytische Chemie.

Ernst Ruppin, *Beitrag zur Bestimmung der oxydierbaren Substanzen im Wasser.* Beim Kochen von W. mit Permanganatlsg. in schwefelsaurer Lsg. können Chloride unter Freiwerden von HCl zers. werden (vergl. WAGNER, Z. physik. Ch. **28**. 33; C. **99**. I. 584). Vf. hat den Einfluß dieser Zers. an bekannten Lsgg. von NaCl in destilliertem W. verfolgt. Bis zu einem Gehalt von 200 mg Chlor im Liter dest. W. übersteigt die durch die Nebenrk. zers. Menge Permanganat nicht die Versuchsfehler. Bei Gegenwart oxydierbarer organischer Substanzen machen sich bis 800 mg Cl im Liter noch nicht wesentlich bemerkbar. Durch Zusatz von Mangansulfat (1 ccm einer 20%igen Lsg.) wird der Einfluß der freigewordenen Salzsäure weiterhin abgeschwächt, bei Oxydation in alkal. Lsg. tritt sie überhaupt nicht ein. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **3**. 676 bis 681. Oktober. Kiel.) WOY.

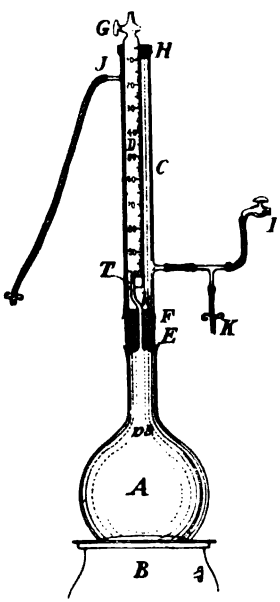


Fig. 49.

H. Pellet, *Bestimmung der Luft im Wasser.* *A* (Fig. 49) ist ein Glaskolben, *E* ein Kautschukpfropfen mit einem Glasröhrchen *T*, *B* eine Vorrichtung zur Erhitzung des W., *C* ein Kühler, dessen Pfropfen *F* auf *E* aufsitzt. *D* ist ein graduiertes Rohr, das durch den Glashahn *G* verschlossen u. durch *H* gehalten wird. *I*, *J* und *K* dienen zur Regulierung des Kühlwassers.

Man füllt *A* mit dem zu prüfenden W., läßt in *C* das Kühlw. ein, saugt die Bürette *D* mit W. voll und setzt sie auf *T* auf. Beim Erwärmen von *A* wird ein Teil des Wassers herausgedrängt. Die gleiche Menge W. fließt durch *J* ab, wird gemessen und vom Volum des Ballons *A* abgezogen. Die Luft des W. sammelt sich in *D* an, ihr Volum wird unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck gemessen. Das

Digitized by Google

Gas kann durch *G* herausgedrückt u. weiter untersucht werden. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 369—70. 15/10.) Woy.

Pozzi-Escot, *Ferrisalicylat als ein neuer Indikator für die Acidimetrie.* Gegenüber der Veröffentlichung von Wolff (S. 688) und einer Notiz von Courtonne (S. 820) weist Vf. auf die Behandlung des gleichen Gegenstandes auf S. 81 von Mohr und Classen's Titriermethode 3. französ. Auflage hin. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 377. 15/10.) Woy.

Jules Wolff, *Ferrisalicylat als neuer Indikator für die Acidimetrie.* Vf. erwidert Courtonne, sowie Pozzi-Escot (s. vorstehendes Ref.), daſs die Neuheit bei seinem Reagens in Verwendung eines Überschusses von Natriumsalicylat bestehe, wodurch sich ein haltbares Doppelsalz bildet. Ferner sei neu die Anwendung des Indikators auf die Titration des Bors. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 377. 15/10.) Woy.

L. Archbutt, *Die Bestimmung des Sauerstoffs in Kupfer durch Glühen in Wasserstoff.* Vf. hat mit Abel's Silbernitratmethode bei Bestimmung des Sauerstoffs im Handelskupfer Mißerfolge gehabt, weshalb er eine genaue Nachprüfung der Methode von Hampe (Z. anal. Ch. **13**. 176) vorgenommen hat. Diese Methode hat sich als vorzüglich brauchbar erwiesen, u. zwar genügt ein Erhitzen bis zur Rotglut, ein Schmelzen, wie Blount (The Analyst **21**. 57; C. **96**. I. 869) verlangt, ist nicht nötig. Vf. nimmt die Reduktion in einem pipettenartig erweiterten Rohr aus Jenaer Glas, das in einer mit Asbest umgebenen Eisenschiene erhitzt wird, vor. 30—40 g des zerkleinerten, sorgfältig von Eisensplittern gereinigten, mit A. und Ä. gewaschenen und getrockneten Kupfers werden in das Glasrohr hineingebracht, dieses gewogen, ein Strom reinen Wasserstoffs durchgeleitet, das Kupfer etwa eine Stunde in voller Rotglut gehalten, dann im Wasserstoffstrom erkalten gelassen u. der Gewichtsverlust des Rohres mit dem Kupfer festgestellt. Ist Arsen im Kupfer vorhanden, so ist die Erhitzung so einzurichten und ein nur so schwacher Wasserstrom anzuwenden, daſs das As_2O_3 nicht aus dem Rohr heraussublimiert. Es entweicht zuweilen H_2S, jedoch nur in einer Menge, welche sich in der dritten Dezimale bemerkbar macht. Die Feststellung des Sauerstoffs durch Gewichtsverlust des Rohres, wie aus der gebildeten und aufgefangenen Wassermenge gab identische Resultate. Parallelunterss. derselben Kupferproben, vom Vf. und von Blount nach dessen Methode ausgeführt, stimmten vorzüglich überein. (The Analyst **25**. 253—65. Oktober. [6/7.*].) Woy.

H. Pellet, *Die Bestimmung von Nitriten, für sich oder in Gegenwart von Nitraten.* Vf. hat 1879 in Bulletin de la Société industrielle du Nord de la France eine Methode der Nitritbestimmung veröffentlicht, welche so wenig bekannt geworden ist, daſs Vf. sie nochmals publiziert. Sie beruht darauf, daſs durch Eisenoxydulsalze in salzsaurer Lsg. sowohl Nitrate wie Nitrite unter B. von NO zers. werden, in essigsaurer Lsg. dagegen nur Nitrite, während Nitrate völlig unangegriffen bleiben. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 361—65. 15/10.) Woy.

L. L. de Koninck, *Die Bestimmung von Nitriten u. ihre Trennung von Nitraten.* Vf. hat die Exaktheit der Methode von Pellet (s. vorst. Ref.) erprobt, wobei er die gleiche Apparatenanordnung benutzt hatte, wie bei dem Schloesing'schen Verf. Kaliumnitrat giebt, mit einer 10%igen Lsg. von Mohr'schem Salz gekocht, nicht die geringste Gasentw., auch nicht nach Zusatz von 10—20 ccm Eg. Bei Zusatz von 5 ccm rauchender HCl ist die Gasentw. kaum bemerkenswert. Auf Zusatz von 30 bis 40 ccm rauchender HCl ist die Zers. schnell und vollkommen. Nitrite werden schon durch Kochen mit Mohr'schem Salz schnell u. vollständig zers. Zusatz von Essigsäure beschleunigt die Zers. Bei Ggw. von NH_4Cl tritt die Rk.:

$$NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + H_2O + N_2$$

Digitized by Google

ein. Für die gasvolumetrische Bestimmung wird hierdurch nichts geändert, da das entwickelte Gasvolum dasselbe bleibt. VIVIER hat die gleiche Umsetzung zwischen Nitriten u. Harnstoff 1888 zur Bestimmung der ersteren benutzt, während GAILHAT (S. 397) seine Methode auf die obige Rk. zwischen NH_4Cl und Nitrite gründete, (Bulletin scientifique de la section liégeoise de l'Association belge des chimistes. Januar, durch Ann. Chim. anal. appl. **5**. 365—68. 15/10.) WOY.

Neue Patente.

Kl. 5 c. Nr. 114709 vom 3/2. 1900 [1/11. 1900].

G. Oesten, Berlin, *Verfahren zum Enteisenen von Grundwasser im Untergrunde selbst.* Die Abscheidung des Eisens soll dadurch im Untergrunde erfolgen, dafs man durch einen Grundwasserbrunnen zunächst eisenfreies, sauerstoffhaltiges W. einleitet, dessen Sauerstoff das Eisen des Grundwassers niederschlägt, worauf man, da der Boden als Filter das niedergeschlagene Eisen zurückhält, eisenfreies W. aus dem Brunnen fördern kann, und zwar würde etwa 1 cbm mit Luft gesättigtes W. genügen, um 42,3 cbm Grundwasser zu enteisenen. Durch das bereits bekannte Einpumpen von Luft in das im Boden befindliche Grundwasser kann der gleiche Effekt nicht erzielt werden, da die Luft zu schnell nach oben wieder entweicht.

Kl. 8 i. Nr. 114634 vom 9/7. 99. [29/10. 1900].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Steigerung der Waschechtheit von Ausfärbungen mit substantiven Baumwollazofarbstoffen durch Formaldehyd.* Färbungen mit solchen substantiven Farbstoffen, welche m-Diamine oder Resorcin in ihrem Molekül enthalten, werden durch Nachbehandlung mit Lsgg. von Formaldehyd waschechter; der Formaldehyd bewirkt offenbar Kondensationen der Farbstoffmoleküle auf der Faser zu hochmolekularen, unl. oder swl. Verbb. Ähnliche, aber nicht so gute Effekte erzeugen auch andere Aldehyde wie *Acetaldehyd, Glyoxal, Benzaldehyd.* Von anderen Verff. der Nachbehandlung von Farbstoffen unterscheidet sich das neue Verf. dadurch, dafs jene eine andere Färbung hervorzurufen beabsichtigten (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. [1893] 1384—85 u. Patentschr. 105862; C. **1900**. I. 493), dieses nur die Waschechtheit von Baumwollfarbstoffen bestimmter Konstitution erhöhen soll.

Kl. 12 g. Nr. 115333 vom 15/12. 99. [31/10. 1900].

Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo, Oberhausen, und **Max Schroeder**, Düsseldorf, *Verfahren zur trocknen Reinigung, bezw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen.* Zur Entfernung der auf den Kontaktsubstanzen niedergeschlagenen, deren Wirksamkeit herabsetzenden Sublimate und flüchtigen Metalle (As, Sb, Hg) wird ein Strom von Chlorgas (bezw. Brom, Jod, Fluor) für sich oder im Gemisch mit anderen Gasen (Luft) über die erwärmten Kontaktkörper (z. B. von der SO_3-Gewinnung) geleitet, welcher unter B. leicht flüchtiger Chlorverbb. die Niederschläge entfernt.

Kl. 12 h. Nr. 114391 vom 20/7. 99. [29/10. 1900].

Raphael Eycken, Lille, **Charles Leroy**, Wasquehal, und **René Moritz**, Lille, *Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem.* An die Innenfläche einer mit vorspringendem Rande versehenen Platte wird die aus Drahtnetz oder gelochtem, gewelltem Blech oder aus einzelnen Kohlenstäben bestehende Elektrode dadurch fest angedrückt, dafs mehrere solcher Platten unter Dazwischenlegen geeigneter Diaphragmen filterpressenartig aneinander gepreßt und so, indem die Platten des weiteren mit geeigneten Durchbohrungen und Auskehlungen versehen sind, ein Elektrolysator gebildet wird, bei welchem die Elektroden möglichst nahe aneinander gerückt sind, und der Elektrolyt in dünner Schicht gleichmäßig über

Digitized by Google

die ganze Fläche der Elektroden im Sinne der Gasausströmungen zirkuliert, wodurch eine gute Ausbeute erzielt werden soll.

Kl. 12 i. Nr. 114637 vom 23/7. 98. [1/11. 1900].

Carl Weyland, Berlin, *Verfahren zur trocknen Destillation von Holz und verwandten Materialien.* Die Annahme ist berechtigt, dafs beim allmählichen Erhitzen von Holz unter Luftabschlufs aus der inkrustierenden Substanz, bei über 160° liegenden Temperaturen, insbesondere Aceton und Aldehyd, bei höheren, indessen noch unter 315° liegenden Temperaturen dagegen Methylalkohol und Essigsäure aus der restierenden Cellulose gebildet werden; da des weiteren die Zersetzung der inkrustierenden Substanz durch Behandlung derselben in der Wärme mit Phenolen, bezw. Teerdämpfen unterstützt wird, so wird nach vorliegender Erfindung zur getrennten Gewinnung von Aceton einerseits und Methylalkohol und Essigsäure andererseits die trockne Dest. zunächst in einem Teerdampf-Kohlensäurestrom, der durch Erhitzen einer Mischung von Holzteer, Oxalsäure und Schwefelsäure erzeugt wird, bei ungefähr 216—225° zur Gewinnung von Aceton und sodann durch rasche Steigerung der Temperatur, nach Abstellung des Teerdampf-Kohlensäurestroms, die Dest. zur Gewinnung von Methylalkohol und Essigsäure zu Ende führt.

Kl. 12 i. Nr. 114739 vom 3/2. 1900 [1/11. 1900].

Max Haas, Aue i. S., und **Felix Oettel**, Radebeul b. Dresden, *Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffs zur selbstthätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht.* Der Boden des eigentlichen elektrolytischen Behälters ist mit Öffnungen versehen und letzterer ist derart in einen Laugenbehälter eingebaut, dafs die Lauge des elektrolytischen Behälters durch den aufsteigenden Wasserstoff über die Kante des Behälters hinweg in den äufseren Behälter getrieben wird, aus welchem sie durch die im Boden des elektrolytischen Behälters befindlichen Öffnungen wieder in diesen eintritt.

Kl. 12 o. Nr. 115410 vom 19/9. 97. [1/11. 1900].

Levinstein Limited, Manchester, *Verfahren zur Darstellung substituierter Benzaldehyd-o-sulfosäuren.* Die in Patent 106961 (C. **1900**. I. 1085) beschriebene *Dinitrostilbendisulfosäure* wird durch Chromsäure entweder zu Carbonsäuren oxydiert oder völlig zerstört. Andere Oxydationsmittel, wie z. B. Permanganate oder unterchlorigsaure Salze, welche in neutraler oder schwach alkalischer Lsg. reagieren, liefern dagegen *p-Nitro-o-sulfobenzaldehyd*, $C_6H_2(CHO)^1\cdot(SO_3H)^3\cdot(NO_2)^4$, der mit essigsaurem Phenylhydrazin ein braunrotes, flockiges Hydrazon, mit salzsaurem Semicarbazid ein in gelben Nädelchen krystallisierendes Semicarbazid, mit Hydrazinsulfat ein Benzalazin giebt und FEHLING'sche Lsg. in der Wärme reduziert. Durch Kondensation mit tertiären aromatischen Aminen entstehen Leukobasen, welche durch Oxydation blaugrüne, alkaliechte Triphenylmethanfarbstoffe liefern. Derselbe Nitrosulfobenzaldehyd entsteht auch direkt, allerdings weniger vorteilhaft, durch Oxydation der *p-Nitrotoluolsulfosäure* mit überschüssiger Hypochloritlsg., bezw. Hypobromitlsg. Ferner entstehen aus den in den Patenten 38735 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 183; C. **87**. 497) und 79241 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 402; C. **95**. I. 720) als Azoxy-, bezw. Dinitrostilbendisulfosäure beschriebenen Substanzen, welche als *Mikadogelb* oder *Direktgelb* in den Handel kommen, bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganaten Körper mit aldehydischen Eigenschaften.

Kl. 12 p. Nr. 114904 vom 23/8. 99. [31/10. 1900].

(Zus.-Pat. zu Nr. 107720 vom 25/8. 98.; C. **1900**. I. 1113.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Alloxan und mehrwertigen Phenolen.* Die Kondensationsprodd. aus Alloxan und Phenolen, welche gemäfs den Patenten 107720 u. 113722 (C. **1900**. I. 1113; II. 795) entstehen, enthalten auf 1 Mol. eines Phenols 1 Mol. Alloxan. Bei entsprechender Abänderung der Mengenverhältnisse erhält man nun auch Prodd. mit mehreren Alloxanresten im Mol. Bei manchen mehrwertigen

Digitized by Google

Phenolen, z. B. Orcin und Phloroglucin, erfolgt der Eintritt mehrerer Alloxanreste so leicht, daſs auch bei Anwendung gleicher Moleküle der Komponenten Gemische der Prodd. erhalten werden, die durch Zusammentritt von 1, 2, bezw. 3 Alloxanmolekülen mit 1 Phenolmol. entstehen. Zweckmäſsig verwendet man Überschuſs von Alloxan; Zusatz von Kondensationsmitteln ist nicht erforderlich. *Resorcindialloxan*, $C_{14}H_{10}N_4O_{10} + H_2O$, aus *Resorcin* und *Alloxan*, gel. in h. W., derbe Krystalle, die sich beim Erhitzen über 200° allmählich zers. — *Phloroglucintrialloxan*, $C_{18}H_{12}O_{15}N_6 + H_2O$, aus Phloroglucin und Alloxan, feine Nadeln, die sich allmählich beim Erhitzen über 200° zers. Die Di- und Trialloxanphenole gleichen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Monoalloxanphenolen, nur sind sie in W. noch leichter l.; sie sollen als Ausgangsmaterialien zur Darst. pharmazeutischer Präparate Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 114839 vom 7/4. 99. [27/10. 1900].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol.* Beim Schmelzen von Amidotoluolsulfosäure mit Ätzkali findet nach HAYDUCK (LIEBIG's Ann. **172**. 208) aufser dem Ersatz der Sulfogruppe durch H eine Oxydation des Methyls unter Freiwerden von H statt:

$$C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H + 3KHO = C_6H_4COOK \cdot NH_2 + K_2SO_4 + 6H,$$

wobei der freiwerdende H das K_2SO_4 teilweise zu Sulfit reduziert. Bei Anwendung dieser Rk. auf Nitrotoluolsulfosäure, wobei die freiwerdenden 6 H-Moleküle zur Reduktion der Nitrogruppen verwendet werden könnten, tritt indessen keine Abspaltung der Sulfogruppe und keine Oxydation der Methylgruppe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2233 und **19**. 3235) ein. Dagegen findet letztere statt unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppe, wenn man o-Nitrotoluol mit Alkali behandelt. Bekannt war seither nur, daſs bei Einw. alkoh. Alkalis o-Azotoluol (J. Chem. Soc. London **37**. 554 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1875) neben Anthranilsäure nebst den zugehörigen Azo- und Azoxybenzoësäuren gebildet wurde. Durch Steigerung der Konzentration der alkoh. Alkalis nimmt die Menge der Anthranilsäure zu und kann durch nachträgliche Behandlung des Säuregemisches mit Reduktionsmitteln (z. B. Schwefelammonium) noch weiter gesteigert werden. Nach vorliegender Erfindung kann daher zur Darst. der Anthranilsäure sowohl alkoh. wie w. Alkali verwendet werden; in beiden Fällen, namentlich aber im ersteren Falle, ist die Nachbehandlung mit Reduktionsmitteln zweckmäſsig, um die entstandenen Azo- und Azoxysäuren in Anthranilsäure überzuführen.

Kl. 12q. Nr. 114840 vom 28/7. 99. [1/11. 1900].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter Diamidoanthrachinone.* Bei Behandlung von Diamidoanthrachinonsulfonsäuren in neutraler oder saurer Lsg. mit überschüssigem Halogen werden die Sulfogruppen unter B. der *Halogendiamidoanthrachinone* analog dem bekannten Verhalten der Oxy- u. Nitrooxyanthrachinonsulfosäuren eliminiert. Das *Bromderivat des 1,5-Diamidoanthrachinons* scheint ein Gemisch verschieden hoch bromierter Diamidoanthrachinone zu sein; in kochendem Nitrobenzol fast vollständig l. und krystallisiert zum Teil beim Erkalten in feinen, braunen Nädelchen, welche bei 300° noch nicht schmelzen; wl. in A., Eg. (braungelb), Bzl. u. Nitrobenzol (rotbraun), etwas leichter in der Wärme, besonders in Nitrobenzol; in konz. H_2SO_4 braun, auf Zusatz von Borsäure trübe violett.

Bromderivat des 1,8-Diamidoanthrachinons, braunes Pulver, zl. in A. und Eg. (kirschrot), wl. in Bzl. u. zll. in Nitrobenzol (rotbraun), in konz. H_2SO_4 violettbraun, auf Zusatz von Borsäure grünblau.

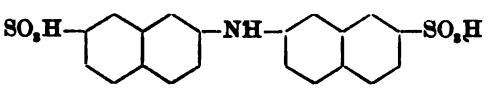
Bromderivat des 1,3-Diamidoanthrachinons, braunes Pulver, in A. zl., in Eg. u. Bzl. wl., ll. in Nitrobenzol (gelbbraun) in konz. H_2SO_4 braun, auf Zusatz von Borsäure mifsfarben violett.

Digitized by Google

Chlorderivat des 1,5-Diamidoanthrachinons, schokoladenbraunes Pulver, zll. mit gelbrauner Farbe in A., Eg. und Bzl.; in konz. H_2SO_4 rötlichbraun, bei Zusatz von Borsäure violett.

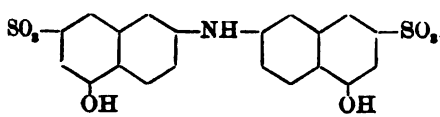
Kl. 12q. Nr. 114974 vom 27/8. 99. [27/10. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von β-Dinaphtylamin u. dessen Derivaten.* Während die Derivate des α-Naphtylamins bei derBehandlung mit schwefliger S. oder deren Salzen gemäfs Patentschrift 109102 (vgl. C. **1900**. II. 359) unter intermediärer B. labiler Zwischenkörper unbekannter Konstitution durch Behandlung der letzteren mit Alkalien glatt in die entsprechenden Oxykörper übergeführt werden, ergeben die Derivate der β-Naphtylaminreihe bei der Behandlung mit SO_2, bezw. Natriumbisulfit bei etwa 100° C. sehr stabile, wohl charakterisierte u. gut krystallisierende Substanzen, welche als Derivate des *β-Naphtylamins* aufzufassen sind, indem 2 Mol. des Naphtylaminderivats unter Austritt von 1 Mol. NH_3 zu den entsprechenden Dinaphtylaminprod. zusammentreten. Das Verf. zeichnet sich vor den bisher bekannten Methoden zur Darst. von Dinaphtylamin (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1585 u. Archiv Pharm. **234**. 193) durch Anwendung der niederen Temperatur u. durch die allgemeine Anwendbarkeit aus. Dargestellt wurden: *β-Dinaphtylamindisulfosäure* aus *β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure*. Natriumsalz, feine, weifse Kryställchen, schwerer l. als das der β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure; w. Lsg. schwach grüne Fluoreszenz entgegen violetter Fluoreszenz des vorgenannten Salzes.



Beim Behandeln mit Mineralsäuren wird die neue Säure von nebenstehender Konstitution nicht wie jene gefällt. Mit salpetriger Säure in saurer Lösung fast farblose Nitrosaminverb.

Dioxy-β-dinaphtylamindisulfosäure aus *β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-monosulfosäure*. Aus der Reaktionsmasse mit HCl abgeschieden: feine Nädelchen, leicht löslich, wie ihre Salze, in W.; Lsg. des Na-Salzes schwach blauviolette Fluoreszenz. Konstitution wie nebenstehend. Bei der Darstellung von *β-Dinaphtylamin* aus *β-Naphtylamin* arbeitet man wegen der Schwerlöslichkeit des letzteren in alkoholischer Lösung. Die neuen Substanzen sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen.



Kl. 12q. Nr. 115048 vom 23/9. 99. [1/11. 1900].
(Zus. zu DRP. 104901 vom 5/6. 98. [vgl. C. **99**. II. 1038].)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des α-Amidoanthrachinons.* In gleicher Weise wie die Diamidoanthrachinone läfst sich auch das α-Monoamidoanthrachinon durch Einw. von Halogenen in Halogenderivate überführen, welche ebenfalls durch Behandlung mit Alphylaminen in grüne bis blaue Farbstoffe (Pat. 110768 und 110769 vergl. C. **1900**. II. 509 und 510) verwandelt werden, welche sich jedoch vor denen des Hauptpatents durch gröfsere Lichtechtheit und klarere Nüancen auszeichnen.

α-Amidoanthrachinonbromid, granatrotes Pulver, aus Eg. in ziegelroten Nadeln, F. 222°. In organ. Lösungmitteln im allgemeinen wl.; ll. nur in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin mit rotgelber Farbe. Die gelbe Farbe der Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Zusatz von Borsäure nicht verändert.

α-p-Toluidoanthrachinonbromid (aus dem durch Kochen von α-Nitroanthrachinon mit p-Toluidin [RÖMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 363] erhältlichen α-p-Toluidoanthrachinon) fein krystallisiertes, gelbrotes Pulver, aus Eg. gelbrote, zu Bündeln vereinigte Nadeln; konz. H_2SO_4 löst es mit gelbgrüner Farbe.

α-Amidoanthrachinonchlorid, aus Eg. gelbrote Nadeln, F. 217—219°, übriges Verhalten wie das Bromid.

α-Anilidoanthrachinonchlorid, wl. in A., Ä. und Bzl., reichlicher in Chlf., zll. in

Digitized by Google

warmem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin mit gelbroter Farbe; Lsg. in konz. H_2SO_4 bräunlichgelb.

Kl. 16. Nr. 114482 vom 13/10. 98. [29/10. 1900].

Georg Schröder, Hagen i. W., **Pedro Fernandez-Krug** u. **Wilhelm Hampe**, Berlin, *Verfahren zum Aufschliefsen von Phosphaten.* Durch Zusammenschmelzen von Rohphosphaten mit natürlich vorkommenden gemengten Silikatgesteinen, wie *Granit, Porphyr, Basalt, Phonolith* und mit basischen Stoffen *(Kalkstein)* bilden sich leicht schmelzbare Silikate, welche, wie viele Gläser anderer Art, Phosphate in der Glühhitze auflösen und sie beim langsamen Erkalten aufs feinste verteilt, aber chemisch unverändert, wieder ausscheiden. Das Schmelzgut läfst sich, namentlich nachdem man es abgeschreckt hat, leicht aufs feinste pulverisieren und wird durch Salzsäure vollständig aufgeschlossen, infolge dessen das neue Prod. im Ackerboden schnell und vorteilhaft ausgenutzt wird. Ein so leichtes Schmelzen ohne vorhergehende feine Zerkleinerung läfst sich beispielsweise durch Erhitzen mit Feldspat (Engl. Pat. 2983/1856 Newton) nicht erreichen.

Kl. 22a. Nr. 114841 vom 25/10. 99. [31/10. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen aus Dioxydinaphtylamindisulfosäure.* Die nach dem Verf. der Patentschrift 114974 (vgl. oben) erhältliche Dioxy-β-dinaphtylaminsulfosäure liefert mit 1 oder 2 Mol. einer und derselben Diazoverb. oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbb. äufserst wertvolle Azofarbstoffe, von denen namentlich die mit 2 Mol. Diazoverb. ganz besonders die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle in äufserst klaren, roten bis blauen Tönen von bemerkenswerter Waschechtheit und guter Lichtechtheit anzufärben. Die Kuppelung mit 1 Mol. Diazoverb. erfolgt am besten in schwach saurer, die mit 2 Mol. am glattesten in sodaalkalischer Lsg.; bei Verwendung zweier verschiedener Diazoverbb. wird zunächst in essigsaurer und dann mit dem zweiten Molekül in erdalkalischer Lsg. gekuppelt.

Kl. 22a. Nr. 114906 vom 2/7. 96. [31/10. 1900].

(Zus.-Pat. zu Nr. 71199 vom 24/4. 91.; früherer Zusatz Nr. 81241; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** R. 1029 u. **28.** R. 703, bezw. C. **94.** I. 128 u. **95.** II. 583.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer, primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtolsulfosäure.* Es hat sich gezeigt, dafs an Stelle der im Haupt- und im früheren Zus.-Patent, sowie im Patent 91855 (vgl. C. **97.** II. 159) genannten Diazoverbb. sich auch das *Primulin* mit der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2- oder α_3-monosulfosäure sowohl zu gemischten wie ungemischten grünen oder blauen bis schwarzen Disazofarbstoffen vereinigen läfst, und zwar kann die Darst. der Farbstoffe sowohl in Substanz wie auf der Faser geschehen, indem man in letzterem Falle das in bekannter Weise auf die Faser gebrachte Primulin diazotiert und hierauf in ein Entwickelungsbad bringt, in welchem ein geeigneter Monoazofarbstoff einer α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2- oder α_3-monosulfosäure in möglichst wenig Alkali gelöst sich befindet.

Kl. 22b. Nr. 115002 vom 20/10. 97. [29/10. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen, alkalechten Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon.* Wie bereits in der Patentschrift 105567 (vgl. C. **1900.** I. 320) angegeben, gehen die nach jenem Verfahren durch Behandlung von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure erhältlichen Zwischenprodukte (Chinonimide) durch Behandlung mit Reduktionsmitteln in die entsprechenden Diamidoverbb. über, welchen gemäfs vorliegender Erfindung hervorragende tinktorielle Eigenschaften (Lichtechtheit) innewohnen. Es ist zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe nicht nötig, die Chinonimide

Digitized by Google

erst zu isolieren und dann zu reduzieren, man gießt vielmehr entweder die diese Zwischenprodd. enthaltende Schmelze in mit einem Reduktionsmittel (Natriumbisulfit) versetztes W. oder trägt das Reduktionsmittel (Zinkgranalien, Zinn, Phenylhydrazin oder dessen Sulfosäuren) direkt in die Schmelze ein. Aus dem *1,5-Dinitroanthrachinon* wird danach die *Diamidoanthrachrysondisulfosäure* der Patentschrift 73684 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 442; C. **94**. I. 1136) erhalten. Dieselbe l. sich in konz. H_2SO_4 mit rein gelber Farbe (die abweichende Angabe der Patentschrift 73684 bezieht sich offenbar auf unreine Substanz), welche durch Zusatz von Borsäure violettblau wird und ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. Lsg. in W. violettblau, auf Zusatz von Natronlauge blau. Ungebeizte Wolle wird im sauren Bade in klaren, rein blauen Nüancen angefärbt. Der aus *1,8-Dinitroanthrachinon* erhaltene Farbstoff l. sich in konz. H_2SO_4 mit rötlich gelber, durch Borsäurezusatz nicht wesentlich veränderter Farbe. Lsg. in W. violett, in Natronlauge grünlich blau. Ungebeizte Wolle in blaue Nüancen gefärbt.

Kl. 22 d. Nr. 115337 vom 14/6. 99. [1/11. 1900].

C. Dreher, Freiburg i. B., *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe.* Farbkräftigere Farbstoffe als die nach englischer Patentschrift 1849/1873 aus Harz durch die Schwefelschwefelalkalischmelze erhaltenen, werden gewonnen, wenn das Harz vorher mit konz. Salpetersäure behandelt wird. Die aus den auf diese Weise erhaltenen Nitroprodukten des Harzes (welche sich im Gegensatz zum Harz in Ammoniak leicht auflösen) gewonnenen schwarzbraunen Farbstoffe sind unl. in W., swl. in Alkalicarbonaten, zll. in Ätzalkalien, sll. in Schwefelalkalien, kaum l. in konz. H_2SO_4; die Lsgg. sind immer braun bis schwarzbraun. An Stelle der konz. Salpetersäure kann auch das bekannte Schwefelsäuresalpetergemisch zum Nitrieren der Harze dienen.

Kl. 22 h. Nr. 114977 vom 9/5. 99. [1/11. 1900].

Weygang's Oil Products Company lim., County of London, *Herstellung eines Ersatzes von trocknendem Öl durch Anwendung von Petroleum.* Zur Herstellung eines Ersatzes für trocknende Öle aus Petroleum werden etwa 75 Gewichtsteile Harz in 100 Tln. erhitzten Petroleums geschmolzen u. 2—3 Tle. Ätzkalk unter beständigem Rühren zugegeben, worauf 3—5 Tle. W. in kleinen Anteilen hinter einander zugesetzt werden. Ersetzt man einen Teil des Kalkes durch Zinkoxyd, so wird das Prod. schneller trocknend gemacht, was z. B. dadurch geschehen kann, daſs man in das erhitzte Prod. 3—6 Tle. krystallisiertes Zinksulfat mit 5 Tln. W. einträgt; das gebildete Calciumsulfat schlägt sich nieder und setzt sich ab.

Kl. 40 a. Nr. 115014 vom 21/7. 99. [26/10. 1900].

Richard Escales, München, *Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber aus Halogensilber.* Wesentlich anders als die von L. Franck (Chem.-Ztg. **1898**. 245. B. Abs. 2) ausgeführte Reduktion der Alkali- und Erdalkalichloride mittels Aluminium verläuft die Reduktion des Chlorsilbers mittels dieses Metalls, da letzteres hierbei in Aluminiumchlorid übergeht, während solches bei der zuerst genannten Reduktion nicht erhalten wird: $3AgCl + Al = 3Ag + AlCl_3$. Zur Darstellung von metallischem Silber aus Chlorsilber erhitzt man ein Gemisch aus diesem und Aluminiumfeilspänen in äquivalenten Mengen, wobei etwas überschüssiges Aluminium angewandt werden muſs, da sonst die Rk. explosionsartig verläuft. Da die Rk. exothermisch ist, bedarf es nach Einleitung derselben keiner oder nur geringer äuſserer Wärmezufuhr. Das Aluminiumchlorid sublimiert ab und bildet ein wertvolles Nebenprod.; der geringe Rest unzersetzten Aluminiums wird durch Lösungsmittel entfernt, oder das damit vermengte Silber wird der Einw. des Sauerstoffs (Feinbrennen) unter Beigabe von Fluſsmitteln unterworfen. Das Aluminium verbrennt zu Thonerde und geht in die Schlacke; die hierbei erzeugte Wärme genügt, aus dem durch die Reduktion erhaltenen pulver- u. griesförmigen Silber dieses Metall in geschmolzenem

Digitized by Google

Zustande zu erhalten; in ähnlicher Weise wie AgCl reagieren AgBr u. AgJ mit Al, doch kommt für technische Zwecke nur ersteres in Betracht.

Kl. 40 a. Nr. 115015 vom 15/8. 99. [26/10. 1900].

Aluminium- und Magnesiumfabrik, Hemelingen, *Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlich vorkommenden Carnallits für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor.* Der natürliche rohe Carnallit wird geschmolzen und entwässert und der Schmelze so viel Chlormagnesium, Chlornatrium oder künstlicher Carnallit hinzugefügt, dafs die entwässerte Schmelze der Formel $MgCl_2 \cdot KCl \cdot NaCl$ entspricht, d. h. dafs sie etwa 41,66% $MgCl_2$, 32,66% KCl u. 25,66% NaCl enthält; die Regulierung der Schmelze erfolgt bei hohem Prozentgehalt an Carnallit durch Zusatz von NaCl, bei niedrigem Prozentgehalt durch Zusatz von $MgCl_2$ und KCl. Diese Schmelze gelangt zur Elektrolyse, während der das zers. $MgCl_2$ durch frisches $MgCl_2$ ersetzt wird. Das Bad wird aufserdem durch Zuschläge stets basisch erhalten; Fluorcalcium wird zugesetzt, damit sich das Mg-Metall in zusammenhängender Form abscheidet.

Kl. 53 k. Nr. 114845 vom 23/12. 99. [31/10. 1900].

A. Flügge, Hannover, *Verfahren zur Darstellung eines eiweifs- u. stärkemehlhaltigen Nahrungsmittels aus dem Samen der Rofskastanie.* Ihres aufserordentlich bitteren und harzigen Geschmacks wegen findet die Rofskastanie als menschliches Nahrungsmittel keine Verwendung. Da der bittere Geschmack von einem Harze herrührt, so wird dasselbe nach vorliegender Erfindung durch Digerieren der entschalten und pulverisierten Kastanien mit A. oder Ätheralkohol bei mäfsiger Wärme entfernt und hierdurch einerseits ein angenehm schmeckendes, billiges Nahrungsmittel u. andererseits aus dem Ätheralkoholextrakt das Harz für technische Zwecke gewonnen.

Kl. 53 k. Nr. 114907 vom 27/2. 1900. [31/10. 1900].

George Kothe, Dresden-Striesen, *Verfahren zur Herstellung eines trockenen, leicht pulverisierbaren, aus Fleischsaft, Eiweifs u. Zucker bestehenden Nährpräparats.* Durch Kochen oder Prefsen gewonnener, mit Zucker versetzter Fleischsaft wird eingekocht und in die auf diese Weise erhaltene Mischung eine aus Eiweifs u. Zucker hergestellte Schaummasse eingetragen.

Kl. 57 b. Nr. 115072 vom 23/3. 99. [1/11. 1900].

Richard Abegg, Breslau, und **Karl Hellwig**, Göttingen, *Verfahren zur Herstellung von Halogensilberemulsionen.* Komplexsalze aus Halogensilber u. Halogenalkalien, welche durch Auflösen der ersteren in konz. Lsgg. der letzteren entstehen und beim Verdünnen das Halogensilber in sehr feinkörniger Form abscheiden, eignen sich sehr gut zur Herstellung von Halogensilberemulsionen. Zu dem Ende wird das auf diese Weise abgeschiedene Halogensilber in Gelatinelsg. in bekannter Weise emulgiert.

Kl. 57 b. Nr. 115073 vom 19/10. 99. [1/11. 1900].

Ludwig Kalb und **Albert Neugschwender**, Berching, *Verfahren der direkten Farbenphotographie.* Bei der Herstellung von Photographien in natürlichen Farben benutzen LIPPMANN und seine Nachfolger als kräftig spiegelnde Fläche Quecksilber, womit die mit der lichtempfindlichen Schicht überzogenen Glasplatten hinterkleidet wurden. Die mit dem Gebrauch des Quecksilbers verbundenen Schwierigkeiten werden nun dadurch vermieden, dafs die lichtempfindliche Schicht direkt auf eine stark spiegelnde Schicht aufgetragen wird, welche aus einem Metall gebildet ist, das bei den photographischen Prozessen nicht angegriffen wird. Als solches eignen sich die Platinspiegel oder Spiegel aus den der Platingruppe angehörenden Metallen, welche durch Einbrennen von Platin etc. auf Porzellan hergestellt werden.

Schlufs der Redaktion: den 29. Oktober 1900.

Digitized by Google

Klasse:

22a. F. 13010. **Monoazofarbstoff aus p-Chlor-o-amidophenol-o-sulfosäure**, Verfahren zur Darstellung eines —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 13/6. 1900.

22a. G. 13069. **Azofarbstoffe der Stilbenreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 16/1. 99.

22d. K. 19426. **Farbstoff aus Pyridin**, Verfahren zur Darstellung eines substantiven schwefelhaltigen —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 8/4. 1900.

22g. R. 13506. **Anstrich** für Schiffsböden. Manfred Ragg, Wien X. 16/9. 99.

40a. S. 13098. **Zink**, Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von — und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. Société des Piles Electriques, Paris. 28/11. 99.

40a. S. 13672. **Metall und Schwefel**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Schwefelerzen u. Schwefelmetallen durch schmelzflüssige Elektrolyse. James Swinburne, London. 17/6. 98.

85a. Sch. 15299. **Wasser**, Apparat zur Gewinnung von destilliertem —. Firma C. A. Schuppmann, Berlin. 28/10. 99.

8. November.

4e. B. 28878. **Zündkörper** für Gasselbstzünder. Adolf Bachner, Berlin. 8/12. 98.

12i. B. 26254. **Schwefelsäureanhydrid**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Hans Briegleb, Berlin. 24/1. 1900.

12o. H. 19317. **β-Jonon**, Verfahren zur Darstellung von —, bezw. eines an β-Jonon reichen Jonons; Zus. z. Pat. 78089. Haarmann & Reimer, Holzminden. 1/10. 97.

12p. B. 21995. **Chloreiweisskörper**, Verfahren zur Darstellung von —. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M. 21/1. 98.

12p. M. 18006. **Tropinen**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —. Firma E. Merck, Darmstadt. 31/3. 1900.

22b. U. 1456 **Farbstoffe der Akridiniumreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Fritz Ullmann, Genf. 30/5. 99.

22d. F. 11875. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen blauen —; Zus. z. Pat. 109352. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/5. 99.

22d. W. 16004. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines blauschwarz färbenden schwefelhaltigen — aus p'-Nitro-o'-amido-p-oxydiphenylamin. Dr. Isaac Weissberg, Karlsruhe i. B. 23/2. 1900.

34a. D. 10648. **Gasheizbrenner**; Zus. z. Pat. 118852. H. H. Dikema, Brüssel, Belgien. 5/5. 1900.

39b. T. 7087. **Cellulosegegenstände**, Verfahren zur Herstellung hohler —. Edouard George Peter Thomas und Jean Bonavita, Paris. 6/8. 1900.

45l. B. 25708. **Pilztödtendes Mittel** für Kulturpflanzen. Bayerische Aktiengesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heufeld. 10/8. 99.

89i. C. 8589. **Zucker (Dextrose)**, Verfahren zur Überführung von Holz und anderem cellulosehaltigem Material in —. Dr. Alexander Classen, Aachen. 28/9. 99.

89i. C. 8633. **Zucker (Dextrose)**, Verfahren zur Überführung von Stärke, stärkehaltigem und stärkeähnlichem Material in —. Dr. Alexander Classen, Aachen. 20/11. 99.

89i. C. 9080. **Zucker (Dextrose)**, Verfahren zur Überführung von Holz und anderem cellulosehaltigen Material in — unter Aufschliessen mit Chlor. Dr. Alexander Classen, Aachen. 11/5. 1900.

89i. C. 9041. **Zucker (Dextrose)**, Neuerung im Verfahren zur Überführung von Holz und anderem cellulosehaltigem Material in —. Dr. Alexander Classen, Aachen. 11/5. 1900.

89i. C. 9135. **Zucker (Dextrose)**, Neuerung im Verfahren zur Überführung von Holz und anderem cellulosehaltigem Material in —. Dr. Alexander Classen, Aachen. 11/5. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Wer liefert wohlriechende Essenzen **Rosenöl, Veilchenwurzel etc.?** Off. an **A. Z., Esslingen** a/N., Bahnpostlagernd.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: **Chemie: No. 412, 413, 414.**

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franko gesandt.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Kühling, Privatdoc. Dr. O., Lehrbuch der Maassanalyse zum Gebrauch in Unterrichts-Laboratorien und zum Selbststudium. Mit 21 Textabbildungen. 8°. geh. M. 3.—

Schmidt, Privatdoc. Dr. J., Ueber die praktische Bedeutung chemischer Arbeit. 8°. geh. M. 1.60.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Digitized by Google

Nr. 21. S. 1097—1144.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Harpoke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Anorganische Chemie. Ch. Rivière, Refraktionskoeffizient und Dispersion des Broms 1097. — O. Ducru, Über die ammoniakalischen Kobaltarseniate 1097.

Organische Chemie. Giacomo Ciamician u. P. Silber, Chemische Lichtwirkungen 1098. — Eduard Strauss, Über Aminopropanol-(2,1) und Aminobutanol-(2,3) 1098. — L. Bouveault und Wahl, Direkte Nitrierung in der Fettreihe 1099. — G. W. Chlopin, Die organischen Basen des russischen Erdöles 1100. — P. Biginelli, Zusammensetzung etc. des arsenikhaltigen Gases der Tapeten 1100. — A. Albitzky, Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure etc. 1101. — Adolf Jolles, Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff 1101. — A. Edinger u. P. Goldberg, Über die Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 1101; Über die Bromierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 1102. — J. v. Braun, Berichtigung 1102. — Eug. Bamberger u. Jens Müller, Neue Bildungsweise der Isodiazotate 1102. — A. F. Holleman, Zur Geschichte der Isonitrokörper 1104. — Richard Möhlau und Ernst Kegel, Kondensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern etc. 1104. — A. Seyewetz, Verbb. der sauren Farbstoffe mit basischem Chromophor mit Fuchsin 1107. — Ernst Täuber und Franz Walder, Über Bismarckbraun 1107. — Oskar Spitzer, Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine 1108. — P. Cazeneuve und P. Sisley, Über die färbenden Eigenschaften des Diphenylcarbazons 1108. — E. Barral, Allgemeines Verfahren zur Darstellung gemischter Kohlensäureester von Phenolen und Alkoholen etc. 1109. — Walther Löb, Über die elektrolytische Darstellung des Benzidins 1109. — Paul Goldberg, Über einige Abkömmlinge des o-Xylalphtalids 1110. — E. Vongerichten, Über Apiin 1111. — Julius Dünkelsbühler, Über Hydrinden 1112. — Kurt Fränkel, Zur Kenntnis des Dihydroisoindols 1112. — Ludwig Wolff, Über das 4-Hydroxypyrazol etc. 1114. — A. Michaelis u. H. Bindewald, Über das Thiopyrin 1116. — M. Scholtz und Helmuth Müller, Über stereoisomere α-Phenyl-α′-methylpiperidine 1117. — O. Kym, Zur Kenntnis einiger Benzazole etc. 1118. — B. Kühn, Eine neue Reaktion des Phosgens 1118. — Alb. Edinger u. A. Schumacher, Über jodiertes Chinolin, Isochinolin und o-Toluchinolin 1119. — C. Willgerodt u. Siegfried Jablonski, Über Chino-p : a-α-phenyl- und Chino-p : a-α-methylchinolin-γ-carbonsäure und Derivate derselben 1120. — C. Willgerodt und Erwin von Meander, Über Chino-a : p-α-phenyl- und Chino-a : p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure 1121. — H. A. D. Jowett,

Digitized by Google

Konstitution des Pilocarpins 1122. — J. O. Schlotterbeck, Über das Alkaloid aus Adlumia cirrhosa 1123. — Amé Pictet und B. Athanasescu, Partielle Synthese des Laudanosins 1123. — Hugo Voswinckel, Über Derivate des Triazans 1123.

Physiologische Chemie. Paul Murrill und J. O. Schlotterbeck, Zur Kenntnis der Alkaloide aus Bocconia cordata 1124. — J. L. B. van der Marck, Zur Kenntnis der Simarubaceen 1124. — Ivar Bang, Über das Nukleohiston 1125. — A. Kossel, Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung des Herrn Ivar Bang 1125. — Rob. Burow, Der Lecithingehalt der Milch etc. 1125. — Ernst Weinland, Bildung von Glykogen nach Galaktosefütterung 1126; Über die Laktase des Pankreas 1126. — Julius von Kóssa, Die Wirkung des Phloridzins auf die Nieren 1126.

Gärungschemie und Bakteriologie. O. Neumann, Das Milchsäurebakterium des Berliner Weifsbieres 1126. — Orla Jensen, Studien über die Enzyme im Käse 1127.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Armand Gautier, Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre 1128. — J. B. Weems und F. W. Bouska, Einfluß gewisser Umstände beim Buttern auf den Wassergehalt der Butter 1128; Gewichtsvermehrung von Butter 1129. — E. Bertarelli, Verfälschung des gebrannten Kaffees etc. 1129.

Pharmazeutische Chemie. J. Bougault, Unters. medikamentöser Kreosotkapseln 1129. — Rudolph Hauke, Über „Radix Naregamiae" 1129. — Utz, Zur Imprägnierung und Untersuchung antiseptischer Verbandstoffe 1130. — Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 1130. 1131.

Analytische Chemie. W. Fresenius, Bemerkungen zu dem Abegg-Hers'schen systematischen Gang zur Erkennung und Trennung der Säuren 1131. — O. Kühling, Über eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der phosphorigen Säure 1132. — A. Bellocq, Nachweis des Kupfers 1132. — Ha und He Cohen, Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen in Spiritus Cochleariae 1132. — H. Schjerning, Einige kritische Unters. über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïnfällungsmittel 1132. — W. G. A. Indemans, Kokosfett in Margarine und Butter 1134. — G. Baumert u. H. Bode, Zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln 1134. — D. Holde und J. Marcusson, Die Unterscheidung und chemische Natur von dunklen, pechartigen Rückständen der Destillation von Erdölen, Fetten und Fettsäuren 1135. — D. Holde u. M. Stange, Die Zähigkeitsbestimmungen von Erdölrückständen auf dem Engler'schen Apparat 1136. — Oefele, Zur Fettbestimmung in der Kotanalyse 1137.

Technische Chemie. M. A. T. Weightmann, Anoden für die elektrolytische Darstellung der Alkalien 1137. — Andrew Gray u. James J. Dobbie, Über den Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung verschiedener Sorten Glas 1137. — M. Gary, Veränderungen von Cementen in bezug auf Abbindezeit 1137. — Paul Rohland, Über einige Hydratationsreaktionen 1138.

Bibliographie 1138. — **Neue Patente** 1140.

Namenregister.

Albitzky, A. 1101.
Athanasescu, B. 1123.
Bamberger, E. 1102.
Bang, I. 1125.
Barral, E. 1109.
Baumert, G. 1134.
Bellocq, A. 1132.
Bertarelli, E. 1129.
Biginelli, P. 1100.
Bindewald, H. 1116.
Bode, H. 1134.
Bougault, J. 1129.
Bouska, F. W. 1128. 1129.
Bouveault, L. 1099.
Braun, J. v. 1102.
Burow, R. 1125.
Caseneuve, P. 1108.
Chlopin, G. W. 1100.
Ciamician, G. 1098.
Cohen, Ha 1132.
Cohen, He 1132.
Dobbie, J. J. 1137.
Ducru, O. 1097.
Dünkelsbühler, J. 1112
Edinger, A. 1101. 1102. 1119.
Fertig, E. 1115.
Fest, A. 1134.
Fränkel, K. 1112.
Fresenius, W. 1131.
Gartzen, P. v. 1118.
Gary, M. 1137.
Gautier, A. 1128.
Goldberg, P. 1101. 1102. 1110.
Gray, A. 1137.
Hauke, R. 1129.
Holde, D. 1135. 1136.
Holleman, A. F. 1104.
Indemans, W. G. A. 1134.
Jablonski, S. 1120.
Jensen, O. 1127.
Jolles, A. 1101.
Jowett, H. A. D. 1122.
Kegel, E. 1104.
Kóssa, J. v. 1126.
Kossel, A. 1125.
Kühling, O. 1132.
Kühn, B. 1118.
Kym, O. 1118.
Löb, W. 1109.
Lüttringhaus, A. 1115.
Marck, J. L. B. van der 1124.
Marcusson, J. 1135.
Michaelis, A. 1116.
Möhlau, R. 1104.
Müller, H. 1117.
Müller, J. 1102.
Murrill, P. 1124.
Neander, E. v. 1121.
Neumann, O. 1126.
Oefele 1137.
Pictet, A. 1123.
Rivière, C. 1097.
Rohland, P. 1138.
Schjerning, H. 1132.
Schlotterbeck, J. O. 1123. 1124.
Scholtz, M. 1117.
Schumacher, A. 1119.
Seyewetz, A. 1107.
Silber, P. 1098.
Sisley, P. 1108.
Spindler, W. 1118.
Spitzer, O. 1108.
Stange, M. 1136.
Straufs, E. 1098.
Täuber, E. 1107.
Utz 1130.
Vongerichten, E. 1111.
Voswinckel, H. 1123.
Wahl 1099.
Walder, F. 1107.
Weems, J. B. 1128. 1129.
Weightmann, M. A. T. 1137.
Weinland, E. 1126.
Willgerodt, C. 1120. 1121.
Wolff, L. 1114. 1115.

Digitized by Google

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 21. 21. November.

Anorganische Chemie.

Ch. Rivière, *Refraktionskoeffizient und Dispersion des Broms.* Für den Refraktionskoeffizienten des Broms sind bisher nur zwei augenscheinlich sich widersprechende Angaben gemacht: 1,626 bei 12° für die Linie *A* (GLADSTONE) u. 1,571 bei 13° für Rot (BLECKRODE). Vf. hat eine genaue Neubestimmung des Refraktionskoeffizienten vorgenommen. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Ordnungsnummer der Linien	Wellenlänge $\mu\mu$	10°	15°	20°	25°
22	790,9	1,6368	1,6327	1,6280	1,6226
23 (Linie *A*)	758,6	1,6394	1,6352	1,6305	1,6250
24	729,0	1,6422	1,6379	1,6330	1,6276
25	701,7	1,6453	1,6408	1,6358	1,6304
26	676,5	1,6486	1,6439	1,6389	1,6335
Lithiumlinie	670,8	1,6495	1,6447	1,6397	1,6343
27	653,2	1,6520	1,6742	1,6422	1,6365
28	631,5	1,6557	—	—	1,6401
29	611,4	1,6598	—	—	1,6438
30	592,5	—	—	—	1,6475
Linie D_2	539	—	—	1,6543	1,6483

Aus diesen Zahlen ergiebt sich ein aufserordentlich starkes Dispersionsvermögen z. B. zwischen Linien *A* und D_2 und bei 20°: 0,037. Vergleichsweise ist die Dispersion bei Flintglas: 0,016, Bromnaphtalin: 0,027 und CS_2: 0,030. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 671—72. [22/10.*].) HESSE.

O. Ducru, *Über die ammoniakalischen Kobaltarseniate.* Wird eine Ammoniaksalze und hinreichende Mengen freien Ammoniaks enthaltende Kobaltlsg. mit Arsensäure oder einem l. Arseniat versetzt, so entsteht ein voluminöser, blauer oder violetter, gelatinöser Nd., welcher beim Erhitzen krystallinisch wird und eine etwas dunkeler rote Farbe annimmt. Die Dauer des Erhitzens, welche zur Umwandlung in die kryst. Modifikation nötig ist, wechselt je nach den Versuchsbedingungen. Das so entstehende, in klinorhombischen Nadeln oder Tafeln krystallisierende Kobaltosalz hat eine wechselnde Zus., welche von der Menge NH_3 in der Lsg. abhängig ist. Enthält die angewandte Lsg. im Liter ca. 69 g (350 ccm einer 20%igen Lsg. = D^{15}. 0,921) NH_3, so ist das erhaltene Salz ein ammoniakal. Kobaltarseniat von der Formel $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 3NH_3 \cdot 5H_2O$. — Bei Einw. von Triammoniumarseniat auf Kobaltsalze in Ggw. von Ammoniaksalzen, ohne dafs freies NH_3 zugegen ist, entsteht ein ammoniakfreies Salz von der Formel $(AsO_4)_2Co_3 \cdot 8H_2O$, klinorhombische, hellrosa gefärbte Nadeln.

Alle übrigen, bei Ggw. von freiem NH_3 entstehenden ammoniakal. Kobaltoarseniate haben eine zwischen diesen beiden Extremen liegende Zus., welche durch die allgemeine Formel $(AsO_4)_2Co_3 \cdot xNH_3 \cdot (8-x)H_2O$ dargestellt werden kann. H_2O

Digitized by Google

und NH_3 ersetzen sich gegenseitig. In einer Tabelle und durch eine Kurve stellt Vf. die Beziehungen zwischen dem Gehalt der Salze an NH_3 u. der Konzentration der Fl. dar. Besonders erwähnt werden von den Salzen mit einer zwischen den beiden obigen Verbb. liegenden Formel ein Monoammoniumsalz, $(AsO_4)_2Co_3 \cdot NH_3 \cdot 7H_2O$, welches bei einem Gehalt von 15 ccm NH_3 (20%ig = D^{15}. 0,921) im Liter Fl. entsteht, und ein Diammoniumsalz, $(AsO_4)_2Co_3 \cdot 2NH_3 \cdot 6H_2O$, welches bei einem Gehalt von 60 ccm NH_3 im Liter erhalten wird.

Kobalt bildet also drei verschiedene ammoniakalische Arseniate, welche sich vom *Erythrin*, $[(AsO_4)_2Co_3 \cdot 8H_2O]$, durch Ersetzen von 1, 2 und 3 Mol. H_2O durch NH_3 ableiten. Diese Salze unterscheiden sich vollständig von den von einer Anzahl zweiwertiger Metalle gebildeten ammoniakal. Arseniaten und Phosphaten. Analog konstituiert sind die von Bette im Jahre 1835 (Annalen der Pharmazie **15**) beschriebenen Zinksalze. Eine auf Grund obiger Unterss. ausführbare neue Methode zur Arsenbestimmung wird Vf. später beschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 675—78. [22/10.*].) Hesse.

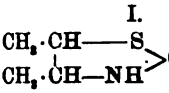
Organische Chemie.

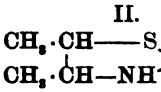
Giasomo Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen.* Ähnlich wie die Chinone u. Nitrobenzol, vermögen auch einfache Ketone u. Aldehyde im Sonnenlicht auf Äthylalkohol oxydierend einzuwirken. Setzt man eine alkoh. Lsg. von *Benzophenon*, $(C_6H_5)_2CO$, etwa 8 Tage u. eine alkoh. Lsg. von *Acetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, etwa einen Monat dem direkten Sonnenlicht aus, so wird der A. zu *Acetaldehyd* oxydiert, während die Ketone Reduktion zu *Benzpinakon*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, bezw. *Acetophenonpinakon*, $(CH_3)(C_6H_5)C(OH) \cdot (HO)C(C_6H_5)(CH_3)$, erleiden. — Die Angabe von Oechsner de Coninck u. Devrien (S. 334), daſs unter diesen Umständen aus Benzophenon eine Verb. $C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ u. aus Acetophenon ein bei 120° schm. Prod. noch unbekannter Konstitution entsteht, ist demnach irrtümlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2911—13. 29/10. [13/10.] Bologna.) Stelzner.

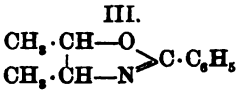
Eduard Strauſs, *Über Aminopropanol-(2,1) und Aminobutanol-(2,3).* Das inzwischen von Henry u. Peeters (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 591; C. **1900**. II. 1008) durch Reduktion von Nitroisopropanol gewonnene u. als Öl vom Kp_{750}. 160° beschriebene *Aminopropanol-2,1 (Aminoisopropylalkohol)*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, erhielt der Vf. durch Reduktion von *Isonitrosoaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$, mit Na-Amalgam in saurer Lsg., wobei intermediär das Fehling'sche Lsg. schon in der Kälte reduzierende Aminoaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, entstand (vgl. Jaenecke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1095; C. **99**. I. 1159). Die Base (Kp_{755}. 156—158°), von der bisher nur wenige Derivate bekannt waren (vgl. Ph. Hirsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 970; C. **90**. I. 858) lieſs sich nicht völlig von Wasser befreien. — Pt-Salz, $(C_3H_9ON)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen; F. 200°. — Mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföl vereinigt sich das Aminopropanol zum *β-Oxypropylphenylthioharnstoff*, $C_3H_7O \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadeln aus Toluol; F. 106,5°. — Durch Erhitzen mit rauchendem HBr auf 100° ging die Oxybase in *β-Brompropylaminbromhydrat*, $CH_3 \cdot CHBr.CH_2.NH_2.HBr$, über. — *Aminobutanol-2,3*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, analog aus Methyläthylisonitrosoketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, dargestellt; Öl; Kp. 155 bis 158°. — Pt-Salz, $(C_4H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Blättchen; F. 185°. — *β-Oxybutylphenylthioharnstoff*, $C_4H_9O \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus der Oxybase u. Phenylsenföl; Nadeln; F. 76—78°. Lagert sich nach der Rk. von Paal und Vanvolxem (Ber Dtsch. chem. Ges. **27**. 2413; C. **94**. II. 781) durch vierstündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigtem HBr auf 100° in *N-Phenylbutylen-ψ-thioharnstoff* (I.) um; Nädelchen aus A.; F. 114°. — Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln aus W.;

Digitized by Google

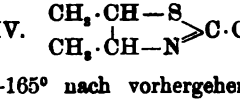
F. 186°. — Durch achtstündiges Erhitzen mit rauchendem HBr auf 100° geht das Oxybutylamin in *2-Amino-3-brombutan*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, über, dessen Pikrat $C_4H_{10}NBr \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus W. in wl. gelben Nadeln vom F. 165—166° krystallisiert. — Dampft man eine wss. Lsg. des Bromhydrats der Base mit Rhodankalium ein und erhitzt den Rückstand eine Stunde auf 110°, so erhält man den *Butylen-ψ-thioharnstoff* (II.), ein braungefärbtes Öl. — Pikrat, $C_5H_{10}N_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$. Prismen; F. 199—200°. — Pt-Salz, $(C_5H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Täfelchen aus A.; sintert

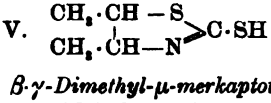
I. 

II. 

III. 

bei 188°, schm. bei 195° unter Zers. — Versetzt man eine wss. Lsg. des 2-Amino-3-brombutanbromhydrats mit Benzoylchlorid und fügt unter starker Kühlung 2 Mol.-Gew. Kalilauge hinzu, so scheidet sich bei ½-stündigem Schütteln die Benzoylverb. der bromierten Base ölig aus; wird nach Zusatz von noch 1 Mol.-Gew. Kali nunmehr erwärmt u. mit Wasserdampf destilliert, so geht *β-γ-Dimethyl-μ-phenyloxazolin* (III.) als gelbliches Öl über. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$. Blättchen; F. 193,5°. — Pikrat, $C_{11}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen; F. 133°. — *β-γ-Dimethyl-μ-phenylthiazolin* (IV.) entstand durch Erhitzen von Brombutylaminbromhydrat mit Thiobenzamid auf 175°; hellgelbes Öl. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$. Hellrötliche Nadeln aus W.; F. 179—180° unter Zers. — Pikrat, $C_{11}H_{13}NS \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen;

IV. 

V. 

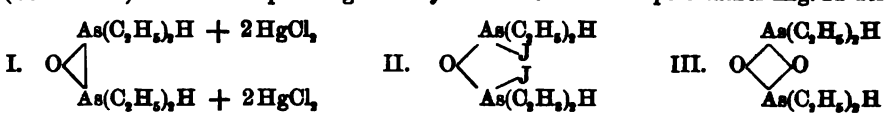
F. 164—165° nach vorhergehendem Sintern. — *β·γ-Dimethyl-μ-merkaptothiazolin* (V.) bildet sich bei ½-stündigem Schütteln einer mit 2 Mol.-Gew. 10%ig. Kalilauge versetzten wss. Lsg. von 1 Mol.-Gew. Brombutylaminbromhydrat mit CS_2; Nädelchen aus W.; sintert bei 53°, schm. bei 58°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2825—30. 29/10. [6/10.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

L. Bouveault u. **Wahl**, *Über die direkte Nitrierung in der Fettreihe.* Während Nitroprodd. der gesättigten Fettkörper vielfach dargestellt worden sind, ist über nitrierte ungesättigte Verbb. nur wenig (vgl. HAITINGER, LIEBIG's Ann. **143**. 366 u. Monatshefte f. Chemie **2**. 286; C. **81**. 308. 403) bekannt. Vf. hat die Nitrierung von Croton-, Tiglin- u. Dimethylakrylsäureestern versucht, aber nur mit *Dimethylakrylsäureäthylester* Resultate erhalten. Der nach WEINIG (LIEBIG's Ann. **280**. 253; C. **94**. II. 653) dargestellte Dimethylakrylsäureäthylester wurde in Mengen von 50 g tropfenweise zu 150 g rauchender HNO_3, welche mit Eis gekühlt wurde, so daſs die Temperatur 10° nicht überschritt, gesetzt, das Gemisch 6 Stdn. auf 20° durch Wasserkühlung gehalten u. dann auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene schwere Öl wurde in Å. aufgenommen, mit W. und Na_2CO_3 gewaschen u. im Vakuum destilliert. Der erhaltene *α-Nitrodimethylakrylsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_4N$, ist ein hellgelbes Öl, Kp_{24}. 120 bis 122°, D^0_0. 1,1384, von stechendem Geruch, in kleinen Mengen bei gewöhnlichem Druck destillierbar, Kp. 220°, unl. in W. und SS., l. in kaustischen Alkalien. Beim Lösen des Esters in alkoh. KOH tritt eine lebhafte Rk. ein, beim Abkühlen scheidet sich das K-Salz des Esters von der Formel $C_7H_{10}O_4NK$ aus. Zers. man dieses Salz mit verd. HCl, so erhält man einen mit obigem α-Ester isomeren *β-Nitrodimethylakrylsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_4N$, farbloses Öl, Kp_{17}. 104—105°, D^0_0. 1,1279. Dieser neue Ester löst sich sofort und in der Kälte in Alkalien, mit alkoh. KOH entsteht das oben erwähnte K-Salz, welches also ein Salz des β-Esters ist u. aus dem α-Ester nur durch Umlagerung entstanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 687 bis 689. [22/10.*].) HESSE.

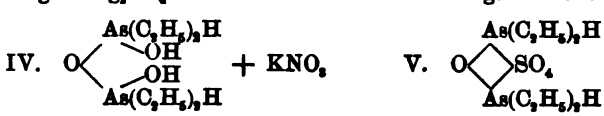
Digitized by Google

G. W. Chlopin, *Die organischen Basen des russischen Erdöles.* Auf das Vorkommen geringer Mengen organischer N-haltiger Basen im Naphtagudron hat zuerst TISCHTENKO (1893) aufmerksam gemacht. Der Vf. ließ jetzt 291,2 kg *Masut* vom Kaukasus in zwei Anteilen 12, bezw. 22 Tage mit 20 l 15%iger Schwefelsäure durchschütteln, übersättigte dann mit Natron, nahm das ausgefällte Öl in Ä. auf, verdampfte das Solvens und trocknete den Rückstand 8 Stdn. bei 100°. Er erhielt so ca. $14^1/_2$ g (= 0,005% des Ausgangsmaterials) einer dunkelbraunen, dicken, grünlich fluoreszierenden Fl., die den scharfen Geruch der Pyridinbasen besaß. Im Durchschnitt betrug das Mol.-Gew. der Basen 249, während die Analysen C = 85,12, H = 9,32 und N = 5,56% ergaben. Die Basen waren in W. wl., in A., Ä., Bzl., verdd. SS. ll.; mit Pt-, Pd-, Cd-, Fe- und Hg-Chlorid, gelbem u. rotem Blutlaugensalz, sowie mit $K_2Cr_2O_7$ entstanden gelbe, nicht krystallinische Ndd. Fraktionierte Fällungen mit Platinchlorid wiesen darauf hin, daß Basen der Reihe $C_nH_{2n-15}N$ vorlagen, deren Mol.-Geww. von 104 auf 308 anstiegen; in der einen Fraktion scheint ein einheitliches Salz, $(C_{22}H_{29}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, erhalten worden zu sein. — Die Naphtabasen erwiesen sich als giftig für Fische, doch ist es ihres geringen Prozentgehaltes in der Naphta wegen nicht angängig, auf sie die giftige Wirkung zurückzuführen, welche das Rohpetroleum und seine Prodd., wie bekannt, auf Fische ausüben. Für Warmblüter waren die Naphtabasen, die übrigens auch keine desinfizierenden Eigenschaften besitzen, unschädlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2837—41. 29/10. [1/10.] Hygien. Inst. d. Univ. Dorpat.) STELZNER.

P. Biginelli, *Zusammensetzung und chemische Konstitution des arsenikhaltigen Gases der Tapeten.* (II. Mitteilung.) Vgl. S. 1067. I. Einw. von sd. W. auf die Quecksilberchloridverb. des Tetraäthyldiarsoniums. Dabei entstehen zwei krystallinische weit beständigere *Verbb.*, von denen die eine, glänzende Schuppen, $C_8H_{22}As_2Hg_4Cl_8O$, F. über 290°, l. in W., der Formel I. entspricht, während die andere, in nur geringen Mengen sich bildend, sehr kleine prismatische Krystalle, F. 250—251° unter Zers., swl. in W., unl. in anderen Solvenzien, nicht näher untersucht werden konnte. In der Mutterlauge fanden sich neben geringen Mengen der eben beschriebenen Arsoniumverb. als Zersetzungsprodd. derselben: arsenige Säure, Quecksilber u. Essigsäure. — II. Einw. fixer Alkalien. Läßt man festes Alkali bei Ggw. von wenig W. und viel Ä. auf die Quecksilberchloridverb. des Tetraäthyldiarsoniums einwirken u. behandelt sogleich die filtrierte Fl. mit einer äth. Jodlsg., so setzen sich alsbald feine strohgelbe Nadeln des *Jodürs des Tetraäthyldiarsoniums* (Formel II.), $C_8H_{22}OJ_2As_2$, F. 102°, swl. in Ä., wl. in A., ab. Hygroskopischer, im Vakuum relativ beständiger Körper. Bei der Behandlung desselben mit pulverförmigem Ag_2O setzen sich aus dem Filtrat vom AgJ beim Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum sehr zerfließliche Nadeln, anscheinend des entsprechenden *Oxyds* (Formel III.) ab. Kaliumpermanganat oxydiert das Jodür in salpetersaurer Lsg. zu der



Tetraäthyldikakodylsäure, die in Form einer Doppelverb. mit KNO_3 (Formel IV), aus konz. A. nadelförmige prismatische, etwas hygroskopische Krystalle, F. 129—131°, erhalten und analysiert wurde. — Beim Behandeln des in absolutem A. gel. Jodürs mit überschüssigem Ag_2SO_4 erhält man aus der vom AgJ abfiltrierten Lsg. beim



Digitized by Google

Verdampfen des A. im Vakuum hygroskopische Krystalle des *Sulfats des Tetraäthyldiarsoniums*, $As_2H_{22}C_8OSO_4$ (Formel V.), F. ca. 210°. — Wie Quecksilberchlorid vermag auch Quecksilbernitrat das Diäthylarsin zu binden, wobei in neutraler Lsg. unter Reduktion eine *Doppelverb.* mit *Merkuronitrat*, ein unl. und unschmelzbares gelbes amorphes Pulver der Zus. $As(C_2H_5)_2H + 2HgNO_3$ entsteht, das auch von sd. W. nicht zers. wird. — In einer Schlufsbetrachtung hebt Vf. hervor, dafs wohl immer das unter gewissen äufseren Bedingungen bei Ggw. verzuckerbarer Kohlehydrate aus Arsenverbb. sich entwickelnde Arsengas Diäthylarsin ist. Da nun ferner die Arsenpilze, wie z. B. Mucor mucedo, auch alkoh. Gärung hervorzurufen vermögen, so ist die B. des Arsins wohl aus der Vereinigung von Arsenwasserstoff mit Äthylalkohol zu erklären, gemäfs der Gleichung:

$$AsH_3 + 2C_2H_5OH = 2H_2O + As(C_2H_5)_2H.$$

Verss. jedoch, das Diäthylarsin synthetisch durch Überleiten von mit absolutem Alkohol gesättigtem Arsenwasserstoff über ausgeglühten Platinschwamm, Palladiumschwarz etc. zu erhalten, gelang nicht; der Arsenwasserstoff erlitt dabei immer Zers. unter Abscheidung von Arsen und B. von Essigsäure. Zum Schlufs verweist Vf. auf die zu erwartenden Veröffentlichungen von Gosio. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 242—49. 25/10.) Roth.

A. Albitzky, *Über die Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat.* (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. hat vor einiger Zeit (J. pr. Chem. **61**. 65; C. **99**. I. 1068) mitgeteilt, dafs bei successiver Einw. von unterchloriger S. u. Ätzkali auf Öl-, Elaidin-, Eruca-, u. Brassidinsäure, Dioxystearin- und Dioxybehensäuren entstehen, welche jedoch mit den aus den entsprechenden SS. durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. oder aus den Dibromiden mit Silberoxyd entstehenden SS. nicht identisch sind, sondern deren sterische Isomere darstellen. Bei weiterer Unters. gelangte der Vf. zu der Annahme, dafs das Entstehen der einen oder der anderen sterischen Modifikation im Zus. damit stehe, ob die Oxydation der ungesättigten S. in saurer oder alkal. Lsg. bewirkt werde. Thatsächlich ergab sich, dafs bei der Oxydation mit starker Schwefelsäure u. Ammoniumpersulfat aus Ölsäure die Dioxystearinsäure vom F. 99,5°, aus Elaidinsäure diejenige vom F. 136,5°, aus Erucasäure die Dioxybehensäure vom F. 99—100°, aus Brassidinsäure diejenige vom F. 131—133° entsteht. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2909—10. 29/10. [12/10.] Kasan. Univ.-Lab.) Prager.

Adolf Jolles, *Über die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff.* Bei der Fortführung seiner Oxydationsverss. mit Purinderivaten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1246. 2120; C. **1900**. I. 1246; II. 431) gelang es dem Vf. zu zeigen, dafs auch der Stickstoff der *Hippursäure*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, quantitativ in *Harnstoff* übergeführt werden kann. Das beim Kochen mit saurer Permanganatlsg. primär abgespaltene *Glykokoll* wird unter diesen Bedingungen gleich weiter oxydiert, während es sonst in sauren Lsgg., in welchen es als Ringkörper $CH_2<\overset{CO}{NH_2}>O$ anzunehmen ist, den Angriffen von Oxydationsmitteln fast völlig widersteht. In alkal. Lsgg., in welcher dieser Ring wieder aufgespalten ist, entfärbt das Glykokoll, wie auch sein Äthylester, Permanganat momentan. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2834—37. 29/10. [1/10.] Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. u. Ad. Jolles. Wien.) Stelzner.

A. Edinger u. P. Goldberg, *Über die Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.* Zur Jodierung fettaromatischer KW-stoffe eignet sich die Behandlung derselben mit Jodschwefel und Salpetersäure. Das Jod tritt hierbei in den Kern der aromatischen Verb., ohne dafs die Seitenkette angegriffen wird, und zwar entstehen nur Monojodverbb. Zur Ausführung der Rk. löst man den KW-stoff in der 3—4-fachen

Digitized by Google

Menge Benzin (D. 0,7), und erwärmt mit dem $1^1/_2$-fachen der berechneten Menge Jodschwefel und einer Salpetersäure von etwa 1,34 D. auf dem Wasserbade.

Aus Toluol erhält man ein Gemenge von *o-* und *p-Jodtoluol*, welches durch Ausfrieren in die Komponenten zerlegt wird. — Aus *m-Xylol* entsteht das *4-Jodderivat*, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,25) *Jodtoluylsäure*, ($J : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 4$), liefert. Wird die zur Oxydation verwendete Salpetersäure verstärkt, so tritt gleichzeitig Übertragung von Jod ein, und es entsteht *Dijodisophtalsäure*, $C_6H_2J_2(CO_2H)_2$, (F. 190°). — Das aus o-Xylol entstehende *4-Jod-o-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2J$, ist ein bei 225° siedendes Öl. Dasselbe liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und Salpetersäure (D. 1,17) im geschlossenen Rohr bei 180° eine bei 195° schm. *Dijodphtalsäure*; bei 60-stündigem Erhitzen mit Salpetersäure (D. 1,25) wurde neben derselben Säure die schon früher (J. pr. Chem. **53**. 387) beschriebene *β-Jodphtalsäure* erhalten. — *2-Jod-p-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2J$. Öl. Kp. 217°. — Aus Mesitylen, Durol und Pentamethylbenzol wurden die Monojodverbb. in einer Ausbeute von 70—80% erhalten. *Jodpentamethylbenzol*, $C_6J(CH_3)_5$, bildet glänzende, bei 127° schm. Blättchen. — *Jodparacymol*, $C_6H_2J(CH_3)(C_3H_7)$, ist ein gelbliches Öl vom Kp_5. 80°. — Bei der Behandlung von *Naphtalin* mit Jodschwefel u. Salpetersäure entsteht neben 62% Jodnaphtalin auch Nitronaphtalin; von den Jodderivaten entsteht in vorwiegender Menge die *α*-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2875—83. 29/10. [August.] Freiburg i. B. Medizinisch-chem. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Edinger und **P. Goldberg**, *Über die Bromierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.* Nachdem sich der Jodschwefel als geeignetes Jodierungsmittel für fettaromatische KW-stoffe erwiesen hatte (vgl. vorstehendes Ref.), wurden Chlorschwefel und Bromschwefel auf analoge Verwendbarkeit geprüft. Während die Chlorierung mittels Chlorschwefels schlechte Ausbeuten lieferte, ergaben die Versuche mit Bromschwefel günstige Resultate. Es entstehen fast nur Monoderivate, in denen sich das Brom im aromatischen Kern befindet, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute; nur bei Durol wurde stets das Auftreten des Dibromderivates beobachtet. Aus Naphtalin entsteht neben Bromnaphtalin in geringer Menge Nitronaphtalin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2883—85. 29/10. [August.] Freiburg i. B.) PRAGER.

J. v. Braun, *Berichtigung.* Die von dem Vf. kürzlich (S. 950) dargestellten u. als neu beschriebenen Basen *Methyl-* und *Äthylallylanilin*, $(CH_3)(C_3H_5)N \cdot C_6H_5$, bezw. $(C_2H_5)(C_3H_5)N \cdot C_6H_5$, sind von WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 524; C. **99**. I. 841, sowie „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs", S. 28) bereits früher erhalten worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2965. 29/10. [12/10.].) STELZNER.

Eug. Bamberger u. **Jens Müller**, *Über eine neue Bildungsweise der Isodiazotate.* In den der Arbeit voraufgeschickten einleitenden Bemerkungen präzisiert **E. Bamberger** seinen derzeitigen Standpunkt in der Diazofrage folgendermafsen: 1. Die in saurer Lösung aus primären aromatischen Aminen erhältlichen Diazotierungsprodd. sind Diazoniumsalze der Formel $\overset{\text{Ar}\cdot\text{N}\cdot\text{An}}{\overset{\|}{\text{N}}}$ (An = Anion). 2. Die aus letzteren durch Behandlung mit Alkalien hervorgehenden „normalen" Diazotate $R \cdot N_2OMe$ leiten sich nicht von dem nur in Lsg. bekannten u. sich rasch umlagernden Diazoniumhydroxyd $\overset{\text{R}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}}{\overset{\|}{\text{N}}}$, sondern von einem Isomeren desselben ab, welches eine äufserst schwache S. von vorläufig unbekannter Konst. ist. Möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, ist, dafs in derselben ein Diazohydrat von der Formel $Ar \cdot N : NOH$ vorliegt. 3. Die als Isodiazotate bezeichneten Umlagerungsprodd. der unter 2. genannten Salze entsprechen dem Symbol $R \cdot N : N \cdot OMe$; denselben liegen die im allgemeinen nicht existenzfähigen „Isodiazohydroxyde" $Ar \cdot N : NOH$

Digitized by Google

zu Grunde. Die letzteren lagern sich in der Mehrzahl der Fälle so geschwind in die Nitrosamine $Ar \cdot NH \cdot NO$ um, daſs meist nur diese bei der Zerlegung der Isodiazotate durch Säuren erhalten werden.

Die Absicht der Vff. war, die Beziehungen zwischen Nitrosaminen und Isodiazoverbb. auf einem eindeutigeren Wege nachzuweisen, als dies bisher — unter Anwendung schmelzenden Kalis — möglich war. Es ist ihnen das durch Benutzung oxybenzylierter Arylnitrosokörper als Versuchsobjekte gelungen; diese der Formel $Ar \cdot N(NO)CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ entsprechenden Körper werden schon durch sehr verd. Ätzlauge unter Abspaltung von Oxybenzylalkohol und B. von Isodiazotaten verseift:

$$\begin{matrix} Ar \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH \\ | \\ NO \end{matrix} + KHO = Ar \cdot N : NOK + C_6H_4(OH)CH_2 \cdot OH.$$

Bedingung für das Eintreten dieser Rk. ist nur, daſs sich das Hydroxyl, denn nur diesem scheint die haftvermindernde Wirkung zuzukommen, in o- oder p-Stellung zur methylenhaltigen Seitenkette befindet. Eine theoretische Verwertung dieser Rk., dahingehend, daſs die Isodiazotate auf Grund derselben als Nitrosaminsalze anzusprechen seien, halten die Vff. für unzulässig (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1957; C. **1900**. II. 323).

Experimenteller Teil. *o-Oxybenzylphenylnitrosamin*, $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CH_2N[NO] \cdot C_6H_5$. B. aus o-Oxybenzylanilin (F. 112,5—113°) und $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lsg.; hellgelbe oder fast farblose Prismen (aus verd. Holzgeist), F. 131,5°. Geht durch Reduktion mit Zn-Staub in essigsaurer Lsg. bei 30—40° in das as-o-Oxybenzylphenylhydrazin, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot N[NH_2]C_6H_5$, über, daſs sich in Gestalt seiner bei 183 bis 183,5° schmelzenden m-Nitrobenzylidenverb. isolieren läſst. Die gemäſs der Gleichung:

$$C_6H_4(OH) \cdot CH_2N[NO]C_6H_5 + NaOH = C_6H_5 \cdot N_2ONa + C_6H_4(OH) \cdot CH_2OH$$

durch verd. NaOH eintretende Verseifung vollzieht sich bei Zimmertemperatur sehr langsam, auſserordentlich beschleunigt wird sie dagegen durch Erwärmen; dabei entsteht aber, wie Kuppelungsverss. ergeben haben, kein Normaldiazotat, sondern Isodiazobenzolsalz.

p-Oxybenzylphenylnitrosamin. Das durch Reduktion des p-Oxybenzylidenanilins erhaltene, von EMMERICH als Krystalle vom F. 208° beschriebene Paraoxybenzylanilin erhielten Vff. stets nur in öligem oder halbfestem Zustande, dagegen das von EMMERICH als Öl bezeichnete Nitrosamin in weiſsgelben Nädelchen (aus Lg.) oder strohgelben Prismen (aus A.) vom F. 120°. Die Verseifung durch Ätzlauge, die auch in diesem Falle nur Isodiazotat ergab, verläuft in der Kälte nur langsam; Temperaturerhöhung wirkt stark beschleunigend.

m-Oxybenzaldehyd und Anilin kondensieren sich bei 35—40° und Ggw. von W. zum *m-Oxybenzylidenanilin*, $C_6H_4(OH) \cdot CH : NC_6H_5$, diamantglänzende, mkr. Prismen und Täfelchen (aus Bzl.), F. 90,5—91°, das sich in alkoh. Lsg. durch NaHg zum *m-Oxybenzylanilin*, $C_6H_4(OH)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, Prismen (aus verd. A.), F. 103—104°, reduzieren läſst.

Zur Darst. des *m-Oxybenzylphenylnitrosamins* ist es nicht nötig, das Oxybenzylanilin zu isolieren, sondern man kann die Reduktion u. Nitrosierung in eine Operation zusammenfassen. Gelblich gefärbte oder fast farblose, warzenförmig gruppierte mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 87,5—88°. Die Einw. von Ätzlauge auf das Nitrosamin verläuft auſserordentlich langsam u. führt nicht zur B. von Isodiazoverbb.; ob m-Oxybenzylalkohol entsteht, wurde nicht ermittelt.

o-Oxybenzyl-p-tolylnitrosamin, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot N[NO] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$. B. aus o-Oxybenzyl-p-toluidin (F. 119,5°) u. $NaNO_2$ in salzsaurer Lsg.; fast farblose platte Nädelchen (aus verd. Eg.), F. 74,5—75° (von EMMERICH ebenfalls als Öl beschrieben). Die Verseifung durch Ätzlauge verläuft ebenso, wie beim niederen Homologen.

o-Chlorbenzylphenylnitrosamin, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot N(NO)C_6H_5$. o-Chlorbenzaldehyd

Digitized by Google

u. Anilin vereinigen sich leicht zum *o-Chlorbenzylidenanilin*, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ (gelbes, dickes Öl), das in alkoholischer Lösung durch NaHg zu *o-Chlorbenzylanilin*, dickes, stark lichtbrechendes, meist schwach olivgrün gefärbtes Öl, reduziert wird. Aus seinem bei 186—187° schmelzenden Chlorhydrat und $NaNO_2$ erhält man das *Chlorbenzylphenylnitrosamin*, hellstrohgelbe, glänzende Blättchen (aus A.), F. 53,5 bis 54°, das von NaOH nicht merkbar angegriffen wird.

o-Nitrobenzylphenylnitrosamin, aus o-Nitrobenzylanilin in essigsaurer Lsg. durch Einleiten nitroser Gase dargestellt, schm. bei 80,5—81°, also etwas niedriger als Busch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2899) angegeben hat. Verss., die Verseifbarkeit des Nitrosamins festzustellen, gaben kein durchsichtiges Resultat. Beim Arbeiten mit wss. Lauge tritt die Rk. äufserst langsam ein, u. das Ergebnis ist negativ oder sehr undeutlich; ein Zusatz von A. indessen leitet die Rk. in andere Wege, so dafs dadurch ein klares Ergebnis nicht erzielt wird. — *p-Nitrobenzylphenylnitrosamin*. Darst. entsprechend derjenigen der o-Verb. Strohgelbe Blättchen oder Nädelchen, F. 75,5 bis 76°, ll. in Chlf. und Bzl., sl. in Eg., wl. in Ä., swl. in k. Lg. Die unter Anwendung alkoh. NaOH angestellten Verseifungsverss. verliefen in ähnlicher Weise, wie bei der orthonitrierten Verbindung.

Bei ihren Verss. über die Verseifbarkeit des o- u. p-Oxybenzylphenylnitrosamins beobachteten die Vff., dafs, wenn die alkal. Lgg. der genannten Körper mit β-Naphtol einige Zeit erwärmt wurden, sich geringe Mengen Phenylazonaphtol abschieden. Durch besondere Verss. haben sie festgestellt, dafs diese Erscheinung nicht auf die B. von n. Diazotat, sondern auf hydrolytische Spaltung des Isodiazosalzes, die selbst bei Ggw. erheblicher Mengen verd. Ätzlauge und nicht nur bei andauerndem Erwärmen, sondern (sehr viel langsamer) auch bei gewöhnlicher Temperatur statthat, zurückzuführen ist.

Nitrosoacetanilid liefert bei der Verseifung n. Diazotat, ob aber ausschliefslich dieses oder auch gleichzeitig Isodiazosalz, das war bisher nicht bekannt. Durch Verss. liefs sich feststellen, dafs in manchen Fällen kein, in anderen äufserst wenig Isodiazosalz erzeugt wurde. Da aber auch Diazobenzolnitrat unter der Einw. von Alkalien neben n. Diazotat geringe Mengen des Isomeren liefert, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs n. Diazotat das einzige direkte Verseifungsprod. des Nitrosoacetanilids ist, und dafs das mitunter entstehende Isodiazosalz durch Umlagerung aus jenem hervorgeht.

Gelegentlich des Vers., Nitrosoacetanilid in essigsaurer Lsg. durch Zn-Staub zum as-Acetylphenylhydrazin zu reduzieren, zeigte sich wiederum das an Diazokörper erinnernde Verhalten dieses Nitrosamins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 366; C. **97**. I. 650); neben dem in überwiegender Menge gebildeten Acetanilid wurde *Diphenyl* erhalten. (Liebig's Ann. **313**. 97—128. 6/10. Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums.) Helle.

A. F. Holleman, *Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper*. Gegenüber der gleich betitelten Mitteilung von Hantzsch (S. 955) weist der Vf. darauf hin, dafs die erste Beobachtung eines freien Isonitrokörpers nicht von Hantzsch und Schultze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 699; C. **96**. I. 958), bezw. Hantzsch u. Veit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575. 607; C. **99**. I. 871), sondern von ihm (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 129; **16**. 162; C. **95**. II. 1151; **97**. II. 266) herrührt. In der erstcitierten Abhandlung des Vf.'s ist übrigens auch die Methode, mittels Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit Isomerisationen nachzuweisen, zum erstenmal beschrieben worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2913—14. 29/10. [6/10.] Univ.-Lab. Groningen.) Stelzner.

Richard Möhlau und **Ernst Kegel**, *Über die Kondensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Paraoxyazoverbindungen*. Die viel umstrittene Frage nach der Konstitution der Oxyazokörper ist

Digitized by Google

in neuester Zeit von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 590; C. **99**. I. 869; FARMER, HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3089; C. **1900**. I. 109) auf Grund des elektrochemischen Verhaltens dieser Verbindungen und ihrer Alkalisalze dahin beantwortet worden, daſs alle Oxyazokörper Pseudosäuren sind und im freien Zustande Hydrazone darstellen, während die Salze als echte Oxyazobenzolsalze anzusehen sind. Im Gegensatz hierzu kam AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1302; C. **1900**. I. 1279) durch seine kryoskopischen Studien zu der Überzeugung, daſs im freien Zustande die o-Oxyazokörper Chinonhydrazone, die p-Verbb. aber echte Phenole sind. Allgemein wird dagegen angenommen, daſs die Metallsalze der Oxyazokörper dem Phenoltypus, die mineralsauren Salze jedoch dem Chinonhydrazontypus entsprechen. — Nachdem sich bei früheren Verss. (MÖHLAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2351; C. **98**. II. 1015; MÖHLAU, KLOPFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2146; C. **99**. II. 649) herausgestellt hatte, daſs p-Chinone und p-chinoide Verbb. sich mit Benzhydrolen leicht kondensieren lassen, wurden jetzt die p-Oxyazokörper der gleichen Rk. unterworfen und das Resultat erhalten, daſs auch bei diesen ein H-Atom des Kernes leicht durch den Hydrolrest ersetzbar ist. Aus Benzolazo-α-naphtol und Tetramethyldiaminobenzhydrol (MICHLER'sches Hydrol), $HO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, bildete sich so eine Verb. $C_{33}H_{32}ON_4$, für welche a priori die Formeln I—IV. in

I. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 < \begin{matrix} OH \\ CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$ II. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5 < \begin{matrix} O \\ CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$

III. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ IV. $C_6H_5 \cdot N < \begin{matrix} N : C_{10}H_6 : O \\ CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$

Betracht kamen. III. u. IV. lieſsen sich jedoch sofort ausschlieſsen, als sich herausstellte, daſs die Verb. $C_{33}H_{32}ON_4$ ein durch Acylreste ersetzbares H-Atom enthält. Da die mittels Acetanhydrid erhaltene Acetylverb. bei der reduzierenden Spaltung nur Acetanilid und das 1,4-Aminonaphtolderivat V. liefert, so muſs sie selbst die Konstitution VI. und mithin die Verb. $C_{33}H_{32}ON_4$ die Formel II. eines α-Naphto-

V. $H_2N \cdot C_{10}H_5 < \begin{matrix} OH \\ CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$ VI. $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot N : C_{10}H_5 < \begin{matrix} O \\ CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$

chinon-tetramethyldiaminodiphenylmethan-phenylhydrazons besitzen. Dieser Schluſs lieſs sich aus der Synthese letztgenannter Verb. aus α-Naphtochinon-tetramethyldiaminodiphenylmethan und Phenylhydrazin herstellen und wird auch bestätigt durch die Thatsache, daſs das Chlorhydrat der Verb. $C_{33}H_{32}ON_4$ drei Moleküle HCl enthält, von welchen eines offenbar an den Imidstickstoff angelagert ist. — Da die Kondensation der p-Oxyazokörper mit Benzhydrolen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar recht glatt vollzieht, und da unzweifelhafte Oxyazoderivate, z. B. Benzolazoanisol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, diese Rk. überhaupt nicht zeigen, so schlieſsen die Vff., daſs die Paraoxyazokörper in freiem Zustande Chinonhydrazone sind.

Benzolazo-α-naphtol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ (WITT, DEDICHEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2657; C. **98**. I. 109), vereinigt sich mit MICHLER'schem Hydrol in konz. alkoh. Lsg. bei 12-stündigem Stehen, rascher beim Erwärmen, zum *α-Naphtochinon-tetramethyldiaminodiphenylmethan-phenylhydrazon* (II.); hellrote, metallisch glänzende Nadeln aus A., F. 200,5°; ll. in Ä., Essigester, Bzl., Eg.; all. in Pyridin; zwl. in A.; unl. in W., wss. Alkalien; ll. in alkoh. Alkalien; Zusatz von Kali färbt die gelbroten Lsgg. in A., Aceton und Pyridin purpurrot; Lsg. in konz. Schwefelsäure blauviolett, in konz. Salzsäure rotviolett. — Chlorhydrat, $C_{33}H_{32}ON_4 \cdot 3HCl$. Rote Nadeln aus konz. Salzsäure + W.; Lsg. in W. ziegelrot; dissociiert beim Kochen

Digitized by Google

mit W. — Pikrat, $C_{33}H_{33}ON_4 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Tiefrote, konzentrisch gruppierte Nadeln aus Eg.; schm. nach vorhergehender Dunkelfärbung bei 201°; unl. in W.; wl. in A. — Acetylverb., $C_{33}H_{31}ON_4(COCH_3)$. Dunkelgelbes, aus mkr. Prismen bestehendes Pulver aus A.; zers. sich bei 123°; ll. in Pyridin, etwas schwerer in Ä., Bzl., Aceton, Eg.; zwl. in A. mit dunkelgelber Farbe; Lsg. in konz. Salzsäure rot, in konz. Schwefelsäure blauviolett; die Reduktion mit Zinkstaub in k. Eg. ergab *Acetanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$, u. *p-Aminonaphtol-tetramethyldiaminodiphenylmethan* (V.). Letzteres wird mit besserer Ausbeute durch Reduktion von II. gewonnen; Prismen aus Essigester, die sich an der Luft leicht bläulichrot färben; F. unscharf 109—110°; ll. in Bzl., Ä., A., Eg.; die Lsgg. färben sich durch Oxydation gelbrot, die Eg.-Lsg. bläulich. — Durch kurzes Kochen mit konz. Salzsäure wird die Aminonaphtolbase in *1,4-Hydronaphtochinon-2-tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $(HO)_2C_{10}H_5 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, übergeführt; weiße Flocken; ll. in A., Ä., Bzl.; die Lsgg. färben sich durch Oxydation schnell rot. — Chlorhydrat, $C_{27}H_{28}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Tetraëder, am bequemsten erhältlich durch Reduktion von Verb. II. mit Zinkstaub in h. verd. Salzsäure. — Leitet man Luft durch die alkoh., mit Ammoniak versetzte Lsg. der Hydrochinonverb., so färbt die Fl. sich schnell dunkelrot unter B. des Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2150 bereits erwähnten *α-Naphtochinon-2-tetramethyldiaminodiphenylmethans*, $(O:)_2C_{10}H_5 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$; dunkelrote Blättchen aus Ä., die bei 132° erweichen u. bei 152° schm.; das mit Phenylhydrazin in Eg. zu 60% der Theorie entstehende Hydrazon erwies sich als identisch mit Verb. II. Dafür, daſs der Phenylhydrazinrest in Nachbarstellung zum Benzhydrolrest steht, spricht, daſs das bei der Reduktion des Hydrazons, neben Anilin, gebildete 1-Amino-4-naphtol-2-tetramethyldiaminodiphenylmethan nicht in saurer, wohl aber in alkal. Lsg. mit Diazoverbb. kuppelt.

Diphenylcarbinol, $HO \cdot CH(C_6H_5)_2$, reagiert mit Benzolazo-α-naphtol weit träger, als das MICHLER'sche Hydrol; erst nach mehrtägigem Kochen in Eg. hatte sich das *α-Naphtochinon-diphenylmethan-phenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(:O) \cdot CH(C_6H_5)_2$, zu etwa 75% der Theorie gebildet; mkr. gelbe Tafeln aus Bzl. + PAe.; schm. nach vorhergehendem Sintern unscharf bei 246—250°; wl. in A., Ä.; zl. in Eg.; ll. in Bzl., Pyridin mit dunkel gelbroter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotgelb, in alkoh. Kali rot. — *Diphenyldisazo-α-naphtol*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, bezw. $O : C_{10}H_6 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$. Beim Hineinfiltrieren einer diazotierten Benzidinlsg. in eine alkoh. α-Naphtollsg. scheidet sich das Chlorhydrat des Kuppelungsprod. in schwärzlichen Krystallen ab; die aus letzterem durch Na-Acetat in Freiheit gesetzte Base erhält man aus Pyridin in grünglänzenden, prismatischen Krystallen, die gegen 200° erweichen u. bei 209—210° schm.; wl. in Ä., Bzl., etwas leichter in A.; zll. in Aceton u. Pyridin mit gelblichroter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure blau, in verd. Alkalien bordeauxrot; alkoh. Kali färbt die Lsgg. in A., Aceton, Pyridin rot- bis blauviolett. — Kocht man Diphenyldisazo-α-naphtol mit Tetramethyldiaminobenzhydrol in A., bis nach einigen Tagen verd. Natronlauge den Abdampfrückstand nicht mehr färbt, so krystallisiert beim Erkalten *Di-α-naphtochinon-diphenyl-tetramethyldiaminodiphenylmethan-diphenylhydrazon*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_{10}H_5(:O) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(:O) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, aus; zentrisch gruppierte, blauviolette Nadeln, bezw. samtbraunes, grünliches Pulver aus Pyridin; sintert bei 150°, schmilzt bei 164—165°; wl. in A., etwas leichter in Ä., Bzl.; zll. in Aceton und Pyridin mit dunkelroter Farbe; ll. in verd. Mineralsäuren mit bläulich dunkelroter Nüance; Lsg. in konz. Salzsäure violettstichig blau, in konz. Schwefelsäure grünlichblau, in alkoh. Natronlauge blaustichig rot; färbt ungebeizte und tannierte Baumwolle in stumpfen, bläulichroten Tönen an; nach der Reduktion mit Zinkstaub u. Salzsäure enthielt die Fl. salzsaures Benzidin, während das Chlorhydrat des α-Naphtohydrochinon-tetramethyldiaminodiphenylmethans auskrystallisierte. — *Dianisyldisazo-α-naphtol*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot (CH_3O)C_6H_3 \cdot N : N \cdot$

Digitized by Google

$C_{10}H_6 \cdot OH$, bezw. $O : C_{10}H_6 : N \cdot NH \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot (CH_3O)C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$, aus diazotiertem Dianisidin u. α-Naphtol; schwärzlich violette, strahlig angeordnete Nädelchen aus Aceton + W., bezw. braunes Pulver mit grüner Oberflächenfarbe; erweicht bei 210°, schm. bei 218—219°; wl. in A., Ä., leichter in Bzl., Aceton, Pyridin mit gelblichroter, in Eg. mit bläulichroter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure grünlichblau, in verd. Alkalien bläulichrot. — Das mit MICHLER'schem Hydrol in A. entstehende *Di-α-naphtochinon-dianisyl-tetramethyldiaminodiphenylmethan-diphenylhydraxon*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_{10}H_5(: O) : N \cdot NH \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot (CH_3O)C_6H_3 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_5(: O) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, schied sich aus A. als amorphe, dunkelrotbraune M. ab; erweicht bei 165°; schm. bei 180°; wl. in Ä., A., leichter in Aceton, Bzl., am besten in Pyridin mit purpurner Farbe; Lsg. in Eg. und verd. Mineralsäuren blaurot, in konz. Salzsäure blau, in konz. Schwefelsäure dunkelblau, in alkoh. Kali violettblau; färbt Baumwolle bläulichrot. — Durch Kochen von *p-Oxyazobenzol*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$, mit MICHLER'schem Hydrol in A. entstand *Benzochinon-tetramethyldiaminodiphenylmethan-phenylhydraxon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(: O) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$; gelbe Prismen aus Essigester, F. 218°; fast unl. in A.; swl. in Ä., Aceton, leichter in Eg., Bzl., Pyridin mit gelber Farbe; Lsg. in verd. Mineralsäuren, sowie konz. Salzsäure gelb, in konz. Schwefelsäure gelbrot, in alkoh. Kali orange. — Bei Verss., das MICHLER'sche Hydrol mit *Benzolazoanisol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, oder *Benzolazo-β-naphtol*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O$ (also einem Orthooxyazokörper), in Rk. zu bringen, wurden selbst nach tagelangem Kochen die Ausgangsmaterialien unverändert zurückerhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2858—73. 29/10. [3/10.] Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule. Dresden.) STELZNER.

A. Seyewetz, *Über die Verbindungen der sauren Farbstoffe mit basischem Chromophor mit Fuchsin.* Über den ersten Teil dieser Arbeit ist bereits früher (vgl. S. 727) berichtet worden. Der II. Teil handelt über die Sulfoderivate des Triphenylmethans (Rosanilingruppe). Ein Mol. Alkaliblau verbindet sich mit 1 Mol. Fuchsin, 1 Mol. Säureviolett 4BN mit 2 Moll., 1 Mol. Säureviolett 6B mit 3 Moll. und 1 Mol. Sulfofuchsin mit 4 Moll. Fuchsin. Es scheinen also nur die Sulfogruppen an der Salzbildung teilzunehmen. Die Ggw. der anderen Gruppen ist auf die Anzahl der mit 1 Mol. des sauren Farbstoffs in Rk. tretenden Fuchsinmoleküle ohne Einfluſs, u. die entstehende Verb. enthält auf jede Sulfongruppe 1 Mol. Fuchsin.

III. Sulfo- oder Carboxylderivate der von Chinonimid abgeleiteten Farbstoffe. Ein Mol. Gallanilindigo verbindet sich mit 1 Mol. Fuchsin, 1 Mol. Gallanilgrün mit 1 Mol. Fuchsin, 1 Mol. Oxynaphtin mit 1 Mol. Fuchsin, 1 Mol. Rosindulin A mit 1 Mol. Fuchsin u. 1 Mol. Azokarmin A mit 2 Moll. Fuchsin. Bei den beiden sulfonierten Oxazonen hängt die Anzahl der Moll. Fuchsin von der Anzahl der Sulfongruppen ab, die im Mol. enthaltenen basischen Gruppen verhindern die Salzbildung nicht. Eine Nitrogruppe in dem Kern, welcher die Sulfogruppe enthält, verändert das Vermögen, Salze zu bilden, nicht. Im Oxynaphtin ist eine Carboxyl- u. eine Hydroxylgruppe enthalten. Es entsteht eine Verb. mit nur 1 Mol. Fuchsin. Auch bei den Safraninen bestimmt die Anzahl der Sulfogruppen die Anzahl der in Rk. tretenden Moll. Fuchsin.

IV. Sulfonierte Thiazol- und Azothiazolderivate. Ein Mol. Thioflavin S bindet 1 Mol. Fuchsin, 1 Mol. Primulin gleichfalls 1 Mol. Fuchsin, 1 Mol. Thiazolgelb 2 Moll. Fuchsin u. 1 Mol. Erika B bindet 2 Moll. Fuchsin. Ausschlieſslich von der Anzahl der Sulfongruppen hängt also die Zahl der in Rk. tretenden Moll. Fuchsin ab. — Den Schluſs der Arbeit bilden einige allgemeine Schluſsfolgerungen, welche sich aus obigen Resultaten ergeben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 771—84. 5/10.) HESSE.

Ernst Täuber u. **Franz Walder**, *Über Bismarckbraun.* III. Die Vff. ergänzen

Digitized by Google

ihre früheren Mitteilungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2111. 2899; C. **97**. II. 850; **98**. I. 246) durch Angaben über die quantitative Zus. verschiedener Vesuvinmarken und über die tinktoriellen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile der Farbstoffe. Durch fraktionierte Extraktion der Farbstoffbasen mit Bzl. wurden Triamidoazobenzol, Phenylendisazo-m-phenylendiamin u. zwei benzolunlösliche Körper isoliert, von denen der eine basische Eigenschaft hat, der andere nicht; der letztere wird also beim Auflösen des ursprünglichen Farbstoffes durch die basischen Bestandteile mit in Lsg. gehalten. In einigen Handelsmarken fanden die Vff. Triamidoazobenzol bis 8%, Phenylendisazo-m-phenylendiamin 63,6—70,5%, benzolunl. Farbbase 15,4—19,7%, säureunl. u. teerartige Rückstände bis 7%. Ein von den Vff. unter Verwendung von 3 Mol. m-Phenylendiamin, 4 Mol. Salzsäure u. der auf das m-Phenylendiamin berechneten Menge Nitrit hergestelltes Bismarckbraun enthielt: Triamidoazobenzol 2,5%, Phenylendisazo-m-phenylendiamin 74%, benzolunl. Base 10,5%, säureunl. Rückstand 6,7%. Bei Erhöhung der Salzsäuremenge auf 6 Mol. wird die B. von Triamidoazobenzol verhindert, die Farbstoffausbeute aber sehr verschlechtert. Ein weiteres Nebenprod. bei der technischen Darst. des Bismarckbrauns ist Azimidobenzol, welches aus dem im technischen m-Phenylendiamin enthaltenen o-Phenylendiamin entsteht.

Die drei isolierten basischen Bestandteile des Bismarckbrauns wurden in ihre salzsauren Salze verwandelt und auf Baumwolle gefärbt. Triamidoazobenzol färbt ungebeizte Baumwolle fast garnicht, mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizte Baumwolle in gelblich-braunen Tönen an; die beiden anderen Bestandteile färben ungebeizte Baumwolle ziemlich kräftig braun, gebeizte rötlichbraun. Das Phenylendisazo-m-phenylendiamin erzeugt wesentlich reinere Töne als der Farbstoff, welcher die benzolunl. Base enthält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2897—99. 29/10. [9/10.] Berlin. Technolog. Inst.) PRAGER.

Oskar Spitzer, *Über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine.* Mit Hydrazobenzol reagiert Nitrosobenzol nach der Gleichung:

$$2C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2C_6H_5NO = 3C_6H_5N:NC_6H_5 + 2H_2O.$$

Bei dieser Rk. wird also nur Azobenzol und W. erhalten, indem Hydrazobenzol oxydiert, Nitrosobenzol reduziert wird. — Die Rk. zwischen Phenylhydrazin und Nitrosobenzol verläuft unter Entw. von Stickstoff, welchen Vf. in einem eigenen Apparate auffängt und mißt. Diese Rk. entspricht der Gleichung:

$$2C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + 2C_6H_5N:O = 2C_6H_6 + 2N_2 + C_6H_5N:NC_6H_5 + 2H_2O.$$

Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Phenylhydrazin entstehen demnach Bzl., Stickstoff, Azobenzol und W. Die letzterwähnte Rk. kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbindungen benutzt werden. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 489—90. 15/10. Wien. Techn. Hochsch. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe.) FROMM.

P. Cazeneuve und **P. Sisley**, *Über die färbenden Eigenschaften des Diphenylcarbazons.* Das Diphenylcarbazon ist ein Farbstoff, der tierische Fasern färbt. Diese Eigenschaft ist für die Begründung der Konstitution des Diphenylcarbazons von Bedeutung. Die Verb. enthält das Chromophor der Azoverbb. und außerdem die auxochrome Gruppe —CO·NH, welche einen sauren Charakter besitzt, wie aus der B. von Metallsalzen (vgl. S. 105, 192, 435, 688, 782) hervorgeht. Diese Gruppe ist hier zum erstenmal in einem Farbstoff nachgewiesen. Infolge dieser Gruppe wird das Diphenylcarbazon in neutralem oder schwach essigsaurem Bade von Seide und Wolle fixiert. Vf. beschreibt eingehender die Färbungen, welche durch die Metallsalze (s. o.) erzeugt werden. Von diesen Färbungen ist das durch Quecksilbersalze erzeugte Violett besonders hervorzuheben, weil es gegen W. vollkommen beständig,

Digitized by Google

relativ beständig gegen schwache SS., gegen Lichteinw. dagegen sehr unbeständig ist. Die mittels Diphenylcarbazon erzeugten Färbungen haben alle nur theoretisches Interesse. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 769—71. 5/10.) HESSE.

E. Barral, *Über ein allgemeines Verfahren zur Darstellung gemischter Kohlensäureester von Phenolen und Alkoholen und über einige dieser Ester.* Bei der Darst. dieser Ester unter Verwendung von Chlorocarbonaten wurden nur schlechte oder negative Resultate erhalten. Vf. bespricht in eingehender Weise die verschiedenen Verff., welche zu dem gesuchten Resultat führen können, und teilt dann folgendes allgemeines Verf. mit: Zu einer Lsg. von 1 Mol. Phenol in dem zu esterifizierenden A. wird 1 Mol. NaOH gesetzt. Nach erfolgter Lsg., welche manchmal nur langsam oder unter Erwärmung möglich ist, wird zu der abgekühlten Lsg. allmählich eine 20%ige Toluollsg. von 1 Mol. Kohlenoxychlorid gesetzt, ohne eine Temperatur von 80° zu überschreiten. Nach 1 Stde. setzt man, wenn die Fl. alkalisch ist, tropfenweise Kohlenoxychlorid bis zur sauren Rk. zu, fügt dann viel W. hinzu u. läßt das Gemisch 12—24 Stdn. stehen. Die Toluollsg. enthält die beiden neutralen Carbonate, das gemischte Carbonat und das Phenol, wenn dieses in W. unl. ist. Die Lsg. wird mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Ist das gemischte Carbonat fest und nicht unzers. destillierbar, so läßt man es im Vakuum über H_2SO_4 auskrystallisieren und reinigt es durch Krystallisation aus PAe.

Mittels des beschriebenen Verf. wurden die gemischten Carbonate des Pentachlorphenols und verschiedener Alkohole in einer Ausbeute von 25—40% erhalten. Die gemischten Carbonate von Pentachlorphenol mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Allyl- und Benzylalkohol sind fest und krystallisieren in großen, orthorhombischen Prismen. Die gemischten Carbonate der höheren Alkohole sind flüssig und zers. beim Erhitzen. Zur Reinigung dieser gemischten, flüssigen und leicht zers. Carbonate wird das neutrale Carbonat und der A. im Vakuum abdestilliert und aus dem Rückstande das neutrale Pentachlorphenolcarbonat bei 0° ausgefroren. Der F. der festen gemischten Carbonate erniedrigt sich mit der Erhöhung des Mol.-Gew. des Alkohols (vergl. E. BARRAL, Thèse de la Faculté des Sciences, Paris **1895**). Wss. Lgg. von KOH und NaOH sind in der Kälte ohne Einw. auf die Ester, beim Erwärmen tritt Verseifung ein. Die gemischten Ester sind vollkommen unl. in W., ll. in Ä., A., Bzl. und Lg., l. in PAe.

Pentachlorphenylmethylcarbonat, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OCH_3$, farblose Nadeln, F. 137°. — *Pentachlorphenyläthylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_2H_5$, große, farblose Prismen, F. 66°. — *Pentachlorphenylpropylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_3H_7$, kleine Krystalle, F. 57°. — *Pentachlorphenylisopropylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_3H_7$, blumenkohlartig gruppierte Krystalle, F. 58°. — *Pentachlorphenylbutylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_4H_9$, farblose, große Prismen, F. 59°. — *Pentachlorphenylisobutylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_4H_9$, große, flache Prismen, F. 58°. — *Pentachlorphenylisoamylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$, blumenkohlartig gruppierte Nadeln, F. 54°. — *Pentachlorphenylheptylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_7H_{15}$, ölige Fl., zers. beim Erhitzen. — *Pentachlorphenyloktylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_8H_{17}$, ölige Fl., leicht zers. beim Erhitzen, wurde nicht rein erhalten. — *Pentachlorphenylallylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_3H_5$, weiße Krystalle, F. 57°. — *Pentachlorphenylbenzylcarbonat*, $C_6Cl_5O \cdot CO \cdot OC_7H_7$, weiße, blumenkohlartig gruppierte Nadeln, F. 116°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 679—81. [22/10.*] Lyon. Chem. Inst.) HESSE.

Walther Löb, *Über die elektrolytische Darstellung des Benzidins.* Bei der Einw. von SS. auf Hydrazobenzol entsteht immer neben dem Benzidinsalz Diphenylinsalz. Der Vf. prüfte, ob die Ausbeute an Benzidinsalz sich wesentlich erhöhen würde, wenn das Hydrazobenzol nicht auf einmal in größeren Mengen, sondern in kleineren Teilen, wie es bei elektrolytischer Reduktion entsteht, der Einw. der Säure dargeboten wurde. Nun war es wegen der Nebenreaktionen, die zur B. von Amidophenol und

Digitized by Google

Anilin führen, ausgeschlossen in saurer Lsg. aus Nitrobenzol das Hydrazobenzol und damit das Benzidin in gröfserer Ausbeute zu erhalten. Dagegen erwies es sich als zweckmäfsig, das Nitrobenzol zuerst in alkal. Fl. zu Azo- oder Azoxybenzol zu reduzieren und diese in saurer Lsg. in Hydrazobenzol und *Benzidin* überzuführen.

Die Reduktion von Nitrobenzol zu *Azobenzol* erfolgt in einer Lsg. von 10,8 g Nitrobenzol in 100 ccm A., dem 2 g Natriumhydrat oder Natriumacetat zugesetzt sind, bei Stromdichten von 3—5 Ampère unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Als Anodenflüssigkeit benutzt man eine wss. Lsg. von Natriumsulfat. Wenn die zur vollständigen Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol nötige Strommenge von 9 Ampèrestunden aufgewandt ist, wird unter lebhafter Rührung eine Mischung von 25 g Schwefelsäure mit 50 ccm A. in kleinen Mengen zur Kathodenfl. gegeben, die sich dabei auf 30—35° erwärmt. Man reduziert dann weiter und erhält 76—80% der theoretischen Ausbeute an Benzidin. — In wss.-alkal. Lsg. wird Nitrobenzol zu Nitrosobenzol u. Phenylhydroxylamin reduziert, die zu *Azoxybenzol* zusammentreten. Um über diese Verb. zum Benzidin zu gelangen, suspendiert man 10 g Nitrobenzol in 80 ccm einer 2—4%ig. wss. Alkali- oder Alkalisalzlsg. und reduziert unter kräftiger Rührung mit einer Stromdichte von 5—7 Amp./qdm bei gewöhnlicher Temperatur. Das Azoxybenzol ist in der wss. Lsg. in Form eines hellgelben Öles suspendiert, das beim Umrühren leicht krystallisiert. Man erhält von reinem Azoxybenzol 90% der Theorie. In analoger Weise stellt man *o-Azoxytoluol*, F. 59—60°, dar. Das Azoxybenzol reduziert man in einer Lsg. von 9 g in 150 ccm A. und 20 g Schwefelsäure mit Quecksilberkathode zu Hydrazobenzol, aus dem 80—82% der theoretischen Ausbeute an Benzidin entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2329—33. 1/10. Bonn.) BODLÄNDER.

Paul Goldberg, *Über einige Abkömmlinge des o-Xylalphtalids.* Das von BETHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1104; C. **99**. I. 1188) aus o-Tolylessigsäure, Phtalsäureanhydrid u. Na-Acetat bei 240—250° dargestellte *o-Xylalphtalid* (I.) liefert, in Bzl. oder Eg. unter Kühlung mit fl. Untersalpetersäure behandelt, das *Dinitrür*

I. $C_6H_4\langle\begin{matrix}C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ CO\end{matrix}\rangle O$ II. $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(NO_2)\cdot CH(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ CO\end{matrix}\rangle O$

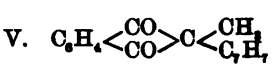
II.; Krystalle aus Eg.; F. 158—159° unter Zers. Erwärmt man diese Substanz in Amylalkohol unter Zusatz weniger Tropfen W., so wandelt sie sich in *Nitro-o-xylalphtalid* (III.) um; citronengelbe Krystalle aus Amylalkohol; F. 167—169°; das Na-Salz letzterer Verb., $C_{16}H_{11}O_5NNa_2 + 2H_2O$, (Krystalle, die sich bei 80° gelb färben) bildet sich durch Einw. von w. verd. Natronlauge auf o-Xylalphtaliddinitrür. — Löst man das Nitroxylalphtalid in Natronlauge u. übersättigt mit Oxalsäure, so krystallisiert Phtalsäureanhydrid aus, u. Wasserdampf treibt aus der Fl. öliges *o-Tolylnitromethan*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NO_2$, über; nimmt man das Öl in Natronlauge auf u. fügt unter Kühlung Salzsäure hinzu, so scheidet sich als krystallin. Nd. *o-Tolylisonitromethan*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:NO\cdot OH$, ab, das sich nach einiger Zeit in das ölige o-Tolyl-

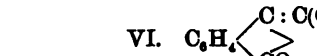
III. $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(NO_2)\cdot CH\cdot C_7H_7\\ CO\end{matrix}\rangle O$ IV. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\rangle CH\cdot C_7H_7$

nitromethan umwandelt. — *β-o-Tolyl-α-γ-diketohydrinden* (IV.) entsteht aus o-Xylalphtalid durch Kochen mit Na-Methylatlsg.; gelblichweifse Krystalle aus A.; F. 179 bis 180°. — Dioxim, $C_{16}H_{12}(:N\cdot OH)_2$. Krystalle aus A., F. 212°. — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{12}O:N_2H\cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle; F. 173—174°. — Kocht man das rote Na-Salz des β-o-Tolyl-α-γ-diketohydrindens mit Alkylhaloiden in Alkoholen, so wird auch das zweite H-Atom der β-Stellung substituiert. — *β-Methyl-β-o-tolyl-α-γ-diketohydrinden* (V.)

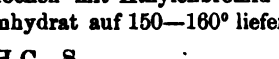
Digitized by Google

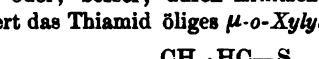
Gelbe Krystalle; F. 149°. — *β-Äthyl-β-o-tolyl-α-γ-diketohydrinden*, $C_{18}H_{16}O_2$. Goldgelbe Blättchen aus A.; F. 179°. — *β-Benzyl-β-o-tolyl-α-γ-diketohydrinden*, $C_{23}H_{18}O_2$. Gelbe Krystalle; F. 179°. — *β-Benzoyl-β-o-tolyl-α-γ-diketohydrinden*, $C_{23}H_{16}O_3$, durch Erwärmen von β-o-Tolyldiketohydrinden mit Benzoylchlorid erhalten; Krystalle aus A.; F. 181°. — *β-o-Tolylbromdiketohydrinden*, $C_{16}H_{11}O_2Br$, in Chlf. dargestellt; gelbe Krystalle aus A.; F. 171—172°. — Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlsg. der Diketoverb. entsteht *β-o-Tolyldichlordiketohydrinden*, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$; gelblichweifse Krystalle aus A.; F. 125,5°. — Sättigt man eine alkoh. o-Tolyldiketohydrindenlsg., ohne zu kühlen, mit Untersalpetersäure, so scheidet sich *Mononitro-β-o-tolyldiketohydrinden*, $C_{16}H_{11}O_2(NO_2)$, in Krystallen vom F. 131° ab; ein *Dinitro-β-o-tolyldiketohydrinden*, $C_{16}H_{10}O_2(NO_2)_2$, entsteht dagegen, wenn man 1 g Tolyldiketohydrinden in 10 ccm rauch., entröteter Salpetersäure unter Kühlung löst und dann W. hinzufügt; Krystalle aus

V. 

VI. 

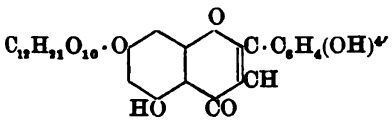
A.; F. 159—160°. — *Cyan-o-xylalphtalid* (VI.) wurde durch 2—3-stündiges Erhitzen von 5 g o-Tolylessigsäurenitril mit 6 g Phtalsäureanhydrid und sehr geringen Mengen geschm. Na-Acetats auf 240—245° erhalten; krystallinische M. aus A.; F. 191—192° nach vorhergehendem Erweichen. — Das o-Tolylessigsäurenitril vereinigt sich mit H_2S durch einstündiges Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium auf 100° zu *o-Tolylessigsäurethiamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$; krystallinische M. aus W.; F. 115°. — Durch Kochen mit Äthylenbromid oder, besser, durch Erhitzen mit β-Bromäthylaminbromhydrat auf 150—160° liefert das Thiamid öliges *μ-o-Xylylthiazolin* (VII.). —

VII. 

VIII. 

Pikrat, $C_{11}H_{13}NS \cdot C_6H_3O_7N_3$. F. 154—155°; wl. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle; F. 191°. — *α-Methyl-μ-o-xylylthiazolin* (VIII.), aus o-Tolylthiacetamid u. β-Brompropylaminbromhydrat; gelbes, stark nach Coniin riechendes Öl. — Pikrat, $C_{12}H_{15}NS \cdot C_6H_3O_7N_3$. F. 126°; wl. in A. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{15}NS)_2H_2PtCl_6$. Gelber, krystallin. Nd. aus A.; F. 156—157°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2818—24. 29/10. [6/10.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

E. Vongerichten, *Über Apiin*. Nachdem das Apigenin durch v. KOSTANECKI, CZAJKOWSKI u. TAMBOR (S. 335) mit Sicherheit als 1,3,4'-Trioxyflavon erkannt war, sprach der Vf. (S. 870) dem Apiin die nebenstehende Formel zu. Dafs die Stellung



des Zuckerrestes richtig angenommen war, geht aus folgenden Verss. u. Überlegungen hervor. Im Apigenin sind nach A. G. PERKIN (J. Chem. Soc. London **71**. 805; C. **97**. I. 653; II. 312. 495) nur zwei von den drei vorhandenen Hydroxylgruppen alkylierbar; die dritte HO-Gruppe, welche der Alkylierung widersteht, ist nach früheren Unterss. von v. KOSTANECKI u. DREHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 71; C. **93**. I. 422) zweifellos die in o-Stellung zur CO-Gruppe befindliche. Bei der Alkylierung des Apiins entstand nun im wesentlichen ein Monomethyläther, der ein stark gelb gefärbtes Na-Salz lieferte und nach Abspaltung des Zuckerrestes einen Apigeninmonomethyläther ergab, welcher durch Ätzkali in Phloroglucin und Anissäure spaltbar war, mithin ein 1,3-Dioxy-4-methoxyflavon darstellt. Die beiden freien Hydroxyle des Apiins müssen deshalb in verschiedenen Kernen sitzen, und zwar wie in obiger Formel angenommen ist, das eine im Phloroglucinkern in o-Stellung zum Carbonyl. — Bei dieser Gelegenheit weist der Vf. auf die konstitutionellen Beziehungen hin, in welchen die bisher bekannten Bestandteile der

Digitized by Google

Petersilie zu einander stehen, u. macht darauf aufmerksam, dafs man die Glukoside unter diesen Verbb. als Stärkereste auffassen darf, von welchen die eine Hälfte noch ziemlich intakt, die andere dagegen in mehrwertige Phenole verwandelt ist. Der in allen diesen Körpern enthaltene Komplex $\cdot C_6 \cdot C_6 \cdot$ findet sich in einer grofsen Zahl von Spaltungsprodd. aus Glucosiden wieder, so dafs es nahe liegt, auf Grund dieser gemeinschaftlichen Gruppe einen genetischen Zusammenhang aller dieser Körper zu vermuten.

Die Methylierung des Apiins gab unter verschiedenen Bedingungen fast ausschliefslich den *Apiinmonomethyläther*, $C_{28}H_{30}O_{14} + 2H_2O$; Nädelchen aus verd. A., deren F. bei verschiedenen Darstellungen zwischen 185° und 200° schwankte. Dieser Ä. gelatiniert, wie das Apiin selbst, in seinen Lsgg. sehr leicht; bei 120° getrocknet, bildet er ein wasserfreies, sehr hygroskopisches Pulver; in h. A. ist er sll. — Erhitzt man Apiin etwa 8 Stdn. mit einem starken Überschufs von Ätzkali und Jodmethyl, so entsteht, neben viel Methylapiin, das durch verdünnten A. zu entfernen ist, in kleiner Menge eine *Glucoseverbindung des Apigenindimethyläthers*, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot (OCH_3) < \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} > C_2H \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Nadeln aus viel verd. A.; F. 255°; swl. in h. Soda; ll. in Natronlauge. Bei der Spaltung des neuen Glucosids mit Salzsäure entstand, neben einer FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Zuckerart, eine *Verbindung* $C_{17}H_{14}O_5$ (Dimethylapigenin?); Nädelchen aus verd. A.; F. 264°; in h. Soda mit blafsgelber Farbe l.; ll. in NaOH; F. des Acetylprod. 204°. — Durch Kochen des Apiinmonomethyläthers mit verd. Salzsäure bildet sich *Apigeninmethyläther*, $C_{16}H_{12}O_5$; gelbliche, aus Nädelchen bestehende Warzen aus A.; F. 256—257°; unl. in Ä.; färbt sich mit Soda intensiv gelb; giebt bei einstündigem Kochen mit 30%ig. Kali, neben ziemlichen Mengen eines farblosen Öles (p-Acetylanisol?), *Anissäure*, $(CH_3O)^4C_6H_4(COOH)^1$ und *Phloroglucin*, $C_6H_3(OH)_3^{1,3,5}$. — Diacetylverb. $C_{20}H_{16}O_7$. Nadeln; F. 198—200°; ll. in Bzl., etwas schwerer in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2904—9. 29/10. [1/10.] Privatlab. d. Vf. Strafsburg i. E.) STELZNER.

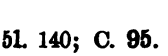
Julius Dünkelsbühler, *Über Hydrinden.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Alkalischmelze des hydrindensulfosauren Natriums wird die beste Ausbeute an *Oxyhydrinden*, $C_9H_{10}O$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 739) erhalten, wenn die Schmelze $^3/_4$ Stdn. auf 290—300° gehalten wird. Behufs Nitrierung wurden 2 g Oxyhydrinden in ein mit W. gekühltes Gemisch von 3,6 g Salpetersäure (D. 1,38) u. 8 g W. langsam eingetragen. Es scheidet sich ein öliges Reaktionsprod. ab, das, mit Wasserdampf destilliert und aus A. krystallisiert, den F. 40° zeigt und *Mononitrooxyhydrinden*, $C_9H_6(NO_2)OH$, ist. Ll. in A., Ä., Bzl., PAe., fast unl. in W. Durch Reduktion mit Sn und HCl geht dasselbe in ein bei 184° unter Zers. schmelzendes *Aminooxyhydrinden*, $C_9H_6(NH_2)OH$, über. Zll. in A. und h. Bzl., wl. in k. Bzl.

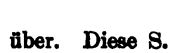
Bei der Nitrierung von Hydrinden mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, tritt gleichzeitig Sulfierung ein. Bei Anwendung von Salpetersäure allein (D. 1,52) wurden verschiedene Nitroverbb. gebildet, über welche später berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2895—97. 29/10. [9/10.] Berlin. Technolog. Institut.) PRAGER.

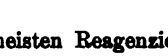
Kurt Fränkel, *Zur Kenntnis des Dihydroisoindols (o-Xylylenimins).* Die Base (I.) wurde von GABRIEL u. NEUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 525; C. **93**. I. 832) entdeckt; sie war bisher, abgesehen von den von M. SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414. 627. 1154. 1700; C. **98**. I. 842. 1108; II. 34. 336) dargestellten Alkylderivaten, nur wenig untersucht. Zu ihrer Gewinnung oxydiert man Naphtalin nach GRAEBE und TRÜMPY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 319; C. **98**. I. 840) zu Phtalonsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$, und führt letztere mittels Hydrazinhydrat in *Phtalaxoncarbonsäure (Benzopyridaxolon-3-carbonsäure;* (II.); v. ROTTENBURG, J. pr. Chem.

Digitized by Google

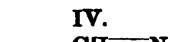
51. 140; C. 95. I. 689) über. Diese S. verhält sich gegen die meisten Reagenzien, z. B. rauchende HNO_3 + konz. H_2SO_4, indifferent; beim Schütteln mit $POCl_3$ + PCl_5 unter gelindem Erwärmen geht sie in das *Chlorid* $C_8H_5ON_2 \cdot COCl$ über; Nadeln aus Bzl.; F. 186°; zers. sich an feuchter Luft sehr bald; liefert beim Erwärmen mit

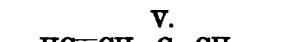
I. 

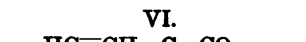
II. 

III. 

AA. Ester. — Äthylester, $C_8H_5ON_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Verfilzte Nädelchen aus A.; F. 169°. — Methylester, $C_{10}H_8O_2N_2$. F. 211°. — NH_4-Salz der Phtalazoncarbonsäure, $C_8H_5ON_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$ + H_2O. Säulen aus W.; F. 237°. — Beim Erhitzen über den F. giebt die Carbonsäure 80% der Theorie an *Phtalaxon* (III.), welches dann nach Gabriel und Neumann (l. c.) in Chlorphtalazin (IV.) und weiterhin in Dihydroisoindol (I.) umgewandelt wurde. — Tropft man in eine Lösung von Dihydroisoindol in konz. Schwefelsäure entrötete starke Salpetersäure ein, so bildet sich das ölige *4-Nitrodihydroisoindol* (V.). — Chlorhydrat, $C_8H_8O_2N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus wenig W., die

IV. 

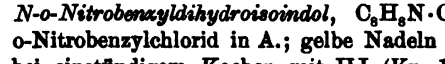
V. 

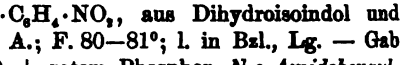
VI. 

unscharf oberhalb 250° schm. — Sulfat, $C_8H_8O_2N_2 \cdot H_2SO_4$. Nädelchen aus A.; F. unscharf zwischen 240—260°; sll. in k. W.; wl. in mäßig verd. Schwefelsäure. — Nitrat, $C_8H_8O_2N_2 \cdot HNO_3$. Quadratische Säulen aus W.; F. 158° unter Zers.; verpufft, rasch erhitzt, unter Feuererscheinung; fast unl. in k. W., verd. Salpetersäure. — Bei der Oxydation des Sulfats mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure entstanden *4-Nitrophtalsäure* (F. 161°) und deren *Imid* (VI.); Nadeln aus W.; F. 193—195°. — *N-Nitroso-4-nitrodihydroisoindol*, $NO_2 \cdot C_8H_7N \cdot NO$. Gelbbraune Prismen aus A.; F. 168—169°. — *4-Aminodihydroisoindol*, $NH_2 \cdot C_8H_8N$, aus der Nitroverb. durch $SnCl_2$ und verd. Salzsäure; Öl; wird aus der äth. Lsg. durch CO_2 als Carbonat gefällt. — Pikrat, $C_8H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus W., die sich bei 185° bräunen, bei 200° sintern u. bei 203—204° schm. — *N-Benzoyldihydroisoindol*, $C_8H_8N \cdot COC_6H_5$, nach Schotten-Baumann dargestellt; schwach rosa gefärbte, quadratische Täfelchen aus Lg.; F. 100°; ll. in A., Bzl., Toluol. — *o-Xylylenhydrazin (N-Aminodihydroisoindol)*, $C_8H_8N \cdot NH_2$, aus Nitrosodihydroisoindol durch Zinkstaub und Essigsäure gewonnen; braungelbes Öl; zieht aus der Luft CO_2 an; reduziert erwärmte Fehling'sche Lsg. — Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2 \cdot HCl$. Nadeln; F. 190—194° unter Dunkelfärbung; ll. in W. — Pikrat, $C_8H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ + $^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln aus W.; F. 96—97°. — *Benzal-o-xylylenhydrazin*, $C_8H_8N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, aus dem Hydrazin und Benzaldehyd in Ä. perlmutterglänzende Blättchen aus; F. 127—129°. — *o-Oxybenzal-o-xylylenhydrazin*, $C_8H_8N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, mittels Salicylaldehyd dargestellt; glänzende Blättchen; F. 165—166°. — *Dihydroisoindylphenylthioharnstoff*, $C_8H_8N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Dihydroisoindol und Phenylsenföl in A.; Blättchen aus Toluol; F. 226—227°; wl. in w. A., Eg., leichter in Bzl. — *Dihydroisoindylallylthioharnstoff*, $C_8H_8N \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$, aus Dihydroisoindol und Allylsenföl; Nadeln aus Toluol; F. 138—139°. — Lagert sich beim vierstündigen Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° in *Propylendihydroisoindyl-ψ-thioharnstoff* (VII.) um; Nadeln aus wenig Essigester; F. 78—80°. — Wie Scholtz gezeigt hat, geht das aus o-Xylylenbromid u. Diäthylamin erhältliche Diäthyldihydroisoindyliumbromid, $C_8H_8N(C_2H_5)_2 \cdot Br$ durch Erhitzen mit Ammoniak auf 200° in *N*-Äthyldihydroisoindol, $C_8H_8N \cdot C_2H_5$ über; auf folgendem Wege erhielt der Vf. die analoge Methylverb.: Dihydroisoindol scheidet auf Zusatz von Jodmethyl zu seiner alkoh. Lsg. einen aus Dihydroisoindoljodhydrat u. *Dimethyldihydroisoindyliumjodid*, $C_8H_8N(CH_3)_2J$, bestehenden Nd. ab; nach Übersättigen mit Kali wird das Dihydroisoindol im Dampfstrom abdestilliert, der Rück-

Digitized by Google

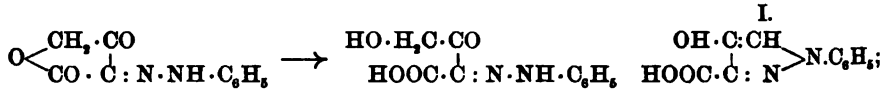
stand eingedampft und aus dem restierenden Salzgemisch das quaternäre Jodid durch A. extrahiert. Glänzende Blättchen aus A., F. 244—245° unter Dunkelfärbung; im Vakuum unzers. destillierbar. — Pt-Salz des Chlorids, $(C_{10}H_{14}NCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln; F. 225°. — Au-Salz des Chlorids, $C_{10}H_{14}NCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus Wasser; F. 178°. — Pikrat, $C_{16}H_{14}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser; F. 145°. — Als die mit Silberoxyd geschüttelte wässerige Lösung des Jodids filtriert und eingedampft wurde, hinterblieb das Hydroxyd als Flüssigkeit, die an der Luft rasch Kohlensäure aufnahm und beim Destillieren *N-Methyldihydroisoindol*, $C_8H_8N \cdot CH_3$, ergab. Thranartig riechende Flüssigkeit; Kp. ca. 210°; schmeckt bitter; färbt sich bald dunkel. — Pt-Salz, $(C_9H_{11}N)_2H_2PtCl_6$. Braungelbe Prismen; F. 200—201°. — *N-γ-Methoxypropyldihydroisoindol*, $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, bildet sich in geringer Menge beim Erwärmen von Dihydroisoindol mit γ-Methoxy-α-chlorpropan; Kp. 269—273°; das Au-Salz ist $C_{13}H_{17}ON \cdot HAuCl_4$ zus. — *N-γ-Phenoxypropyldihydroisoindol*, $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, mittels γ-Phenoxy-α-chlorpropan dargestellt; warzenförmig gruppierte Nädelchen aus sehr wenig Lg.; F. 58°. — Ging durch zweistündiges Erhitzen mit rauch. HBr auf 100° in *N-γ-Brompropyldihydroisoindol*, $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ (gelbes Öl), über. — Bromhydrat, $C_{11}H_{14}NBr \cdot HBr$. Nadeln aus A.; F. 155—156°. — Pikrat, $C_{11}H_{14}NBr \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A., die bei 125° sintern und bei 129—131° schm. — Entsprechend den Beobachtungen von GABRIEL und STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2390; C. **96**. II. 1051) bei dem analogen *N-γ*-Brompropylpiperidin hätte sich die Brombase des Vf.'s durch Erwärmen in das tertiäre Bromid (VIII.) umlagern sollen; aus dem hier erhaltenen festen Produkt ließ sich jedoch eine krystallisierte Substanz nicht erzielen. —

VII. 

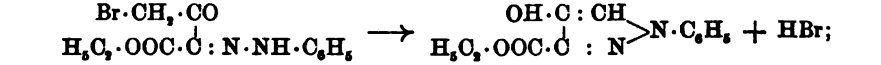
VIII. 

N-o-Nitrobenzyldihydroisoindol, $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Dihydroisoindol und o-Nitrobenzylchlorid in A.; gelbe Nadeln aus A.; F. 80—81°; l. in Bzl., Lg. — Gab bei einstündigem Kochen mit HJ (Kp. 127°) + rotem Phosphor *N-o-Amidobenzyldihydroisoindol*, $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Gelbliche Nadeln; F. 99—100°; l. in A. — *N-p-Nitrobenzyldihydroisoindol*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Braungelbe Nadeln aus A.; F. 78—80°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2808—18. 29/10. [6/10.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Ludwig Wolff, *Über das 4-Hydroxypyrazol und einige Abkömmlinge desselben.* Auf drei verschiedenen Wegen gelangte Vf. zu den 4-Hydroxypyrazolen: 1. durch Erwärmen des α-Phenylhydrazons des Diketobutyrolaktons (LIEBIG's Ann. **312**. 155; C. **1900**. II. 577) mit NaOH, wobei das Salz der 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure (I.) entsteht:

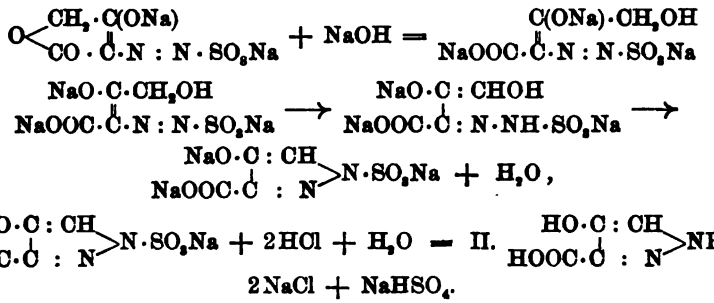


2. das aus γ-Bromacetessigester u. Diazobenzolsg. entstehende Phenylhydrazon spaltet bei Ggw. von Alkali oder Na-Acetat HBr ab unter B. der unter 1. genannten Säure oder ihrer Ester:

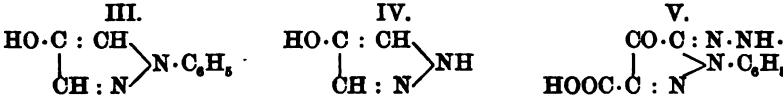


3. das Na-Salz der Diazotetronsulfonsäure (LIEBIG's Ann. **312**. 148; C. **1900**. II. 579) zers. sich beim Erwärmen mit NaOH, u. aus der alkal. Lsg. scheidet HCl die 4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure ab, deren B. wohl in folgender Weise zu interpretieren ist:

Digitized by Google



Beide SS. (I. und II.) verlieren bei erhöhter Temperatur CO_2 u. liefern 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol (III.), bezw. 4-Hydroxypyrazol (IV.), die nach ihrem gesamten chemischen Verhalten als Hydroxypyrazole und nicht als Ketopyrazoline aufzufassen sind.



I. 4-Hydroxypyrazol und Abkömmlinge von **L. Wolff** u. **A. Lüttringhaus.** *4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure* (II.). Man erhitzt 2 Tle. diazotetronsulfonsaures Natrium mit einer Lsg. von 1 Tl. NaOH in 7 Tln. W. $^1/_4$ Stde. im Wasserbade und fällt dann mit überschüssiger HCl. Glänzende Nädelchen, aus h. W. mit 1 Mol. H_2O krystallisierend, F. 204—205°, resp. (rasch erhitzt) 208—210°, ll. in A., wl. in Ä., Chlf., Bzl. und k. W. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. blauviolett, $NaNO_2$ gelbrot. Wird die eiskalte Lsg. der S. in überschüssiger Soda mit Benzoylchlorid geschüttelt, so fällt die *Tribenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure*, feine Nädelchen (aus h. A.), F. 137°, aus; die Mutterlauge giebt auf Zusatz von HCl die *Monobenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure*, zu Wärzchen vereinigte Nädelchen (aus h. A.), F. 210—212° (Gasentw.), die keine $FeCl_3$-Rk. mehr giebt.

4-Hydroxypyrazol (IV.). B. aus der Carbonsäure durch CO_2-Abspaltung bei 200 bis 210°. Weifse Tafeln (aus Äthylacetat oder A. u. Chlf.), F. 118—118,5°, ll. in W. u. A., wl. in Chlf. u. Bzl. $FeCl_3$ giebt grünlichblaue, $NaNO_2$ gelbgrüne Färbung. Bildet mit Basen und SS. Salze; letztere, wie auch ihre Doppelsalze, werden durch W. zerlegt. Chlorhydrat, Nadeln (aus A. + Ä.), F. 157°; Pikrat, F. 128—129°.

Als sekundäre Base liefert das Hydroxypyrazol ein *1,4-Dibenzoylhydroxypyrazol*, lange Nadeln (aus h. A.), F. 109°, und ein sich vom 1-Methyl-4-hydroxypyrazol ableitendes *Jodmethylat*, zu Tafeln verwachsene Nädelchen (aus h. A.), F. 141°, das sich durch Ag_2O in eine krystallinische Ammoniumbase überführen läfst und beim Erhitzen *1-Methyl-4-hydroxypyrazol* liefert, dessen *Monobenzoylverbindung*, weifse, verwachsene Prismen (aus Chlf. + Lg.), bei 89° schm.

II. 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol und Abkömmlinge von **L. Wolff** und **E. Fertig.** *1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure* (I.). Entsteht beim Kochen des Phenylhydrazons des Diketobutyrolaktons mit NaOH, bequemer aber, wenn man 2 Tle. des *α-Phenylhydrazons aus γ-Bromacetessigester* (aus Bromacetessigester u. Diazobenzollsg. bereitet; gelbe Nadeln aus h. verd. A.; F. 80—81°) in eine auf 50—60° erwärmte Lsg. von 1 Tl. NaOH in 8 Tln. W. einträgt und einige Minuten kocht. Nadeln (aus sd. W.), welche $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten, F. 130—140°, resp. Prismen (wasserfrei) aus h. Bzl. oder Chlf., F. 153—154°, ll. in Eg. u. h. A., wl. in Ä., Chlf., Lg. und W. Die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tiefblau, durch $NaNO_2$ gelb bis rot gefärbt. Silbersalz, $Ag \cdot C_{10}H_7O_3N_2$. Feine, lichtempfindliche Nadeln (aus sd. W.). —

Digitized by Google

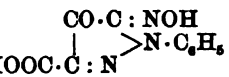
Äthylester. B. beim Kochen des Phenylhydrazons aus γ-Bromacetessigester mit K-Acetat in alkoh. Lsg.: $C_{12}H_{13}O_3N_2Br = C_{12}H_{12}O_3N_2 + HBr$; farblose, spitze Tafeln (aus verd. A.); F. 84—85°.

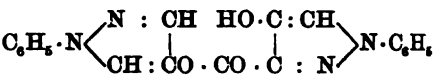
5-Phenylhydrazon der 1-Phenyl-4-keto-5-pyrazolon-3-carbonsäure (V.). B. aus der Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure und Diazobenzollsg.; rote Nadeln (aus verdünntem Eisessig), F. 209°.

5-Isonitroso-1-phenyl-4-ketopyrazolin-3-carbonsäure (VI.). B. aus Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure u. $NaNO_2$ in saurer Lsg. Hellrote, getrocknet dunkelrote Nadeln (aus w. verd. A.), zers. sich bei 190—192°.

1-Phenyl-4-hydroxypyrazol (III.). B. beim Erhitzen der Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure auf 220—250°. Lange Nadeln (aus h. W. oder verd. A.), resp. Prismen (aus Chlf. + Bzl.), F. 119—120°, Kp_{758}. 335°. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün, die wss. dagegen blau gefärbt; $NaNO_2$ und Essigsäure färben gelbrot. Für seine Salze gilt das gleiche wie für die des nicht phenylierten Hydroxypyrazols. Chlorhydrat, farblose, bei 80° schm. Prismen, die schon an der Luft HCl verlieren. Platindoppelsalz, $(C_9H_8ON_2HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$, orangerote Prismen, F. gegen 180°. Durch Behandlung mit $POCl_3$ läßt sich Phenylhydroxypyrazol in das bekannte *1-Phenyl-4-chlorpyrazol* überführen, woraus sich seine Konstitution ergiebt.

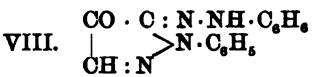
Anhydrid des Phenylhydroxypyrazols und seiner Carbonsäure (VII.). Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Phenylhydroxypyrazols. Zu Warzen vereinigte

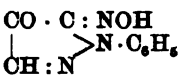
VI. 

VII. 

Nädelchen (aus h. verd. A.), F. 177°. Wird durch h. NaOH in Phenylhydroxypyrazol und dessen Carbonsäure gespalten.

1-Phenyl-4-benzoylhydroxypyrazol. Farblose Tafeln (aus verd. A.), F. 78°. — *Phenylurethan des Phenylhydroxypyrazols.* B. aus Phenylhydroxypyrazol u. Phenylisocyanat. Lange, weiße Nadeln (aus h. A.), F. 168°; giebt keine $FeCl_3$-Rk.

VIII. 

IX. 

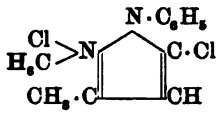
5-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-4-keto-5-pyrazolons (VIII.). B. aus Phenylhydroxypyrazol und Diazobenzollsg. bei Ggw. von NaOH. Bronzefarbige Nadeln (aus verd. Eg.), F. 122—125°. — *5-Isonitroso-1-phenyl-4-ketopyrazolin* (IX.). B. aus Phenylhydroxypyrazol und $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. Dunkelrote Prismen (aus verd. A.), 1 Mol. H_2O enthaltend, F. (wasserfrei) 119—120° (Gasentw.).

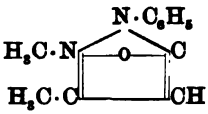
Gleich dem Hydroxypyrazol verbindet sich auch Phenylhydroxypyrazol mit Jodmethyl zum *1-Phenyl-4-hydroxypyrazoljodmethylat*, weiße, zugespitzte Nadeln (aus h. A.), die sich bei 195° zers., aus denen sich mittels Ag_2O die *Ammoniumbase*, $C_9H_8N_2O \cdot CH_3OH$, Prismen (aus h. Chlf.), Zers. bei 132—135°, gewinnen läßt; ihre stark alkal. reagierende Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ tiefrot. Chlorhydrat, Prismen, Zers. bei 203°, ll. in W. und A. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen oder Prismen (aus W.), F. 193° (Gasentw.). (Liebig's Ann. **313**. 1—24. 6/10. [21/7.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) Heller.

A. Michaelis und **H. Bindewald**, *Über das Thiopyrin.* Nach Michaelis u. Pasternack (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2398; C. **99**. II. 753) entsteht bei der Einw. von Kalilauge auf das *Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols* (I.) Antipyrin; in gleicher Weise bildet sich, unter Entw. von H_2S und Auftreten eines Merkaptangeruches, wenn man die alkoh. Lsg. des Chlormethylats mit K-Sulfhydrat kocht, das *Thioantipyrin* (kürzer „*Thiopyrin*" genannt) der Zus. $C_{11}H_{12}N_2S$. Tafel-

Digitized by Google

förmige Krystalle; F. 166°; ll. in A., h. W.; wl. in Ä., Natronlauge; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. vorübergehend grün; mit Salzsäure entsteht ein schön krystallisierendes

I. 

II. 

Chlorhydrat. — Die Vff. sind der Ansicht, daſs diese Rkk., sowie die B. der Silberstein'schen Verbb. aus Antipyrin mit Anilin oder Toluidin in Ggw. von $POCl_3$ (DRP. 113 384; S. 654) in einem direkten Austausch der Chloratome des Chlormethylats durch O, S, $:N\cdot C_6H_5$, bezw. $:N\cdot C_7H_7$ bestehen und sehen hierin eine neue Stütze der Betaïnformel (II.) des Antipyrins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2873 bis 2874. 29/10. [11/10.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) Stelzner.

M. Scholtz u. **Helmuth Müller**, *Über stereoisomere α-Phenyl-α'-methylpiperidine.* Das *α-Phenyl-α'-methylpiperidin* nebenstehender Formel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1723; C. **95**. II. 448) enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung und muſste deshalb in zwei optisch-inaktiven Stereoisomeren (*cis-* u. *trans*-Form), von denen jede wiederum in zwei optisch-aktive Verbb. zerlegbar sein sollte, existieren. Die Darst. dieser sechs Basen gelang in der That, und zwar in folgender Weise. Das synthetische Prod. (Kp. 254—258°) wurde in absolutem Ä. mit trockenem HCl-Gas behandelt und das ausgeschiedene Chlorhydrat nach dem von Levy und Wolffenstein bei der Spaltung des Copellidins angewandten Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2270; C. **95**. II. 724) mit Aceton ausgekocht. Das Ungelöste, eine schneeweiſse krystallinische M., wurde in A. gel. und mit Ä. wieder ausgeschieden. Hierdurch fiel das Chlorhydrat des α-Phenyl-α'-methylpiperidins, $C_{12}H_{17}N\cdot HCl$, in seideglänzenden Nadeln vom F. 215—216° aus. — Die zugehörige freie Base bildete ein farbloses, piperidinartig riechendes Öl; Kp. 248—249°; $n_D = 1{,}526$; optisch-inaktiv. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{17}N\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Prismatische Krystalle; F. 208 bis 209°. — Au-Salz, $C_{12}H_{17}N\cdot HAuCl_4$. Pfeilförmige Nadeln; F. 167—168°. — Jodhydrat. Tafeln; F. 229—230°. — Bromhydrat. Glänzende Blättchen; F. 180—181°. — Zur Isolierung des gleichfalls optisch-inaktiven *Iso-α-phenyl-α'-methylpiperidins* scheidet man am besten aus dem Rückstand der Acetonmutterlauge die Basen mittels Alkali ab und führt sie nach dem angegebenen Verf. so oft in das Chlorhydrat über, bis schlieſslich ein in Aceton völlig l. Salz erzielt ist. Die aus einem solchen gewonnene Base ist schwach gelblich gefärbt und riecht coniinartig; Kp. 254—258°; $n_D = 1{,}534$. — Bromhydrat. Blättchen; F. 182—183°. — Jodhydrat. Nadeln; F. 172—173°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Nadeln; F. 195—196°. — Au-Salz, $C_{12}H_{17}N\cdot HAuCl_4$. Glänzende Blättchen; F. 120—121°. — Verss., die Isobase durch Kochen mit Na-Methylat in die andere optisch-inaktive Modifikation umzulagern, schlugen fehl. — *Spaltung des α-Phenyl-α'-methylpiperidins.* Fügt man zu einer konz. wss. Lsg. der Base *d*-Weinsäure, so scheidet sich das *d*-Tartrat, $C_{12}H_{17}N\cdot C_4H_6O_6 + H_2O$, in durchsichtigen, rhombisch-hemiëdrischen Krystallen ab, die von Geipel gemessen wurden; bei 100° schm. das Salz im Krystallwasser; wasserfrei ist es äuſserst hygroskopisch. — Die freie Base, ein wasserhelles Öl, sd. bei 247—248°; D^{20}. 0,9486; $\alpha_D = -44{,}44°$. — Aus der Mutterlauge vom *d*-Tartrat wurde die Base regeneriert, destilliert und nunmehr mit *l*-Weinsäure behandelt; es krystallisierte jetzt das *l*-Tartrat, $C_{12}H_{17}N\cdot C_4H_6O_6 + H_2O$, aus, das sich als krystallographisches Spiegelbild des *d*-Salzes erwies und ebenfalls bei 100° im Krystallwasser schm. — Die freie Base sd. bei 247—248°; D^{20}. 0,9497; $[\alpha]_D = +44{,}81°$. — Die *Spaltung*

Digitized by Google

des Iso-α-phenyl-α'-methylpiperidins war mit Weinsäure nicht durchführbar; als aber die konz. wss. Lsg. mit *d*-Camphersulfosäure versetzt wurde, schieden sich seidenglänzende Krystallbüschel ab, die achtmal umkrystallisiert, den konstanten F. 187 bis 188° erreichten und eine bei 254—256° sd. Base lieferten, deren $[\alpha]_D = +0{,}92°$ war. Aus der Mutterlauge wurde schliefslich die optisch-isomere Base mit $[\alpha]_D = -0{,}72°$ gewonnen. — Da das α-Phenyl-α'-methylpiperidin mit Camphersulfosäure nicht reagiert, so kann man aus der synthetischen Base durch Zufügen von *d*-Camphersulfosäure direkt das Salz der rechtsdrehenden Modifikation der Isoverb. abscheiden. Die auf diesem Wege erzielte Base besafs das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +0{,}86°$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2842—47. 29/10. [2/10.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

O. Kym, *Zur Kenntnis einiger Benzaxole und deren Farbstoffderivate.* Nach den in früheren Mitteilungen des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1427. 2178. 3532. 3539; C. **99**. II. 102. 655; **1900**. I. 294. 299) angegebenen Verff. wurden noch dargestellt: *p-Nitrobenzoësäure-o-nitrophenylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Silberweifse, glänzende Blättchen aus Aceton; F. 139—140°. — Gab bei vorsichtiger Reduktion *α-p-Aminophenylbenzoxazol* (I.); rotstichige Nadeln aus verd. A.; F. 173 bis 174°; die Lsgg. fluoreszieren violett. — *p-Nitrobenzoyl-o-nitranilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Blafsgelbe Blättchen aus Eg. oder Nitrobenzol; F. 219—220°; swl. — Bei der Reduktion entstand *α-p-Aminophenylbenzimidazol* (II.); Nädelchen

I. $C_6H_4<^{O}_{N}>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ II. $C_6H_4<^{NH}_{N}>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

aus verd. A.; F. 235—236°; die Lsgg. fluoreszieren intensiv violett. — Um das Verhalten der isomeren Benzazolfarbstoffe vergleichen zu können, wurden sämtliche Amidobenzazole diazotiert und mit β-Naphtoldisulfosäure, sowie mit α-Naphtol gekuppelt. Die Farbentöne, welche in 1%iger, h., schwach alkal. Lsg. erzielt wurden, sowie das Verhalten der Farbstoffe gegen Soda- und Seifenlsg. sind in einer Tabelle des Originals zusammengestellt, aus der folgendes hervorgehoben sei: In bezug auf die Affinität der Benzazolfarbstoffe zur Baumwollfaser liefs sich nur erkennen, dafs die im α-Phenylkern amidierten Basen den Isomeren mit der Azogruppe am Benzolkern etwas überlegen sind. Die Nuancen der Färbungen sind bei den im α-Phenylkern amidierten Basen intensiver, dunkler und blaustichiger, als bei den Isomeren. Die Kuppelungsprodd. dieser Basen mit α-Naphtol werden durch Soda mehr oder weniger blauviolett gefärbt, die Isomeren mit der Azogruppe im Benzolkern dagegen kaum in ihrer ursprünglichen Farbe vertieft. Benzazolfarbstoffe mit je einer Azogruppe im α-Phenyl- und im Benzolkern zeigen sehr starke Affinität zur Baumwollfaser und geben weit dunklere Nüancen, als die Basen mit nur einer Amidogruppe. Der Farbstoff aus Base III. und β-Naphtoldisulfosäure färbt Baumwolle blauviolett,

III. $NH_2 \cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

mit α-Naphtol als Komponente jedoch schwarz. Während die Nüancen der Oxazol- u. Thiazolderivate fast identisch sind, erscheinen die Farbentöne der analogen Imidazolabkömmlinge sehr bedeutend vertieft und nach Blau verschoben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2847—51. 29/10. [1/10.] Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

B. Kühn, *Eine neue Reaktion des Phosgens.* Wie der Vf. in Gemeinschaft mit **W. Spindler** und **P. v. Gartzen** (Inaug.-Dissertt., Erlangen 1898) festgestellt hat, spaltet eine Toluollsg. von *Phosgen* bei mehrtägiger Einw. *o-, m- und p-Acetylaminobenzylpiperidine* in *Acetaminobenzylchloride* und *Dipiperidylcarbamid:*

$$2CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10} + COCl_2 = 2CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Cl + CO(NC_5H_{10})_2.$$

Digitized by Google

Die Rk., welche sich ohne Wärmezufuhr vollzieht, ist mit HCl-Gas bei gewöhnlicher Temperatur nicht durchführbar. — Die *Acetylaminobenzylpiperidine*, $C_{14}H_{20}ON_2$, wurden durch Einw. von Acetanhydrid auf die betreffenden, von LELLMANN und PEKRUN (LIEBIG's Ann. **259**. 40; C. **90**. II. 787) bereits beschriebenen Aminobenzylpiperidine leicht gewonnen. — *o-Verbindung*, Nadeln aus Lg.; F. 76°; ll. in SS. und den gebräuchlichen Solvenzien, mit Ausnahme des W. — *p-Verbindung*. Blättchen aus Bzl. + Lg.; F. 146°. — Acetat, $C_{14}H_{20}ON_2 \cdot C_2H_4O_2$. Undeutliche, rhombische Krystalle aus Bzl.; F. 114°. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{20}ON_2 \cdot HCl$. Rundliche Krystalldrusen aus A.-Ä.; F. 218°. — *m-Verbindung*. Glänzende Nädelchen aus Bzl.-Lg.; F. 95°. — *Acetylaminobenzylchloride*, $C_9H_{10}ONCl$. *o-Verbindung*. Nädelchen aus Bzl.; F. 114°; verwandelt sich beim Aufbewahren unter Entw. von HCl, in einen braunen Sirup; liefert, wie auch die isomeren Verbb., mit Piperidin in Bzl. das Acetylaminobenzylpiperidin zurück. — *p-Verbindung*. Flache, zugespitzte, rhombische Nadeln aus Bzl.; F. 155°. — *m-Verbindung*. Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 89°. — Bei der Einw. des Phosgens auf *o-Acetylaminophenylpiperidin* (Öl; Kp. 340°) verläuft die Rk. so, daſs das entsprechende Amidchlorid entsteht, welches alsbald unter Verlust von HCl in das zugehörige Imidchlorid übergeht; letzteres wurde mittels Anilin in *Äthenyldiphenylpiperidylamidin* übergeführt:

$$CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NC_5H_{10} \longrightarrow CH_3 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NC_5H_{10} \longrightarrow$$
$$CH_3 \cdot CCl : N \cdot C_6H_4 \cdot NC_5H_{10} \longrightarrow CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : N \cdot C_6H_4 \cdot NC_5H_{10}.$$

Das neue Amidin krystallisiert aus A. in hellbraunen Nadeln, schm. bei 135° und giebt mit Salzsäure, Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure gut charakterisierte Salze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2900—4. 29/10. [12/10.] Privatlab. d. Vf. Berlin.) STELZNER.

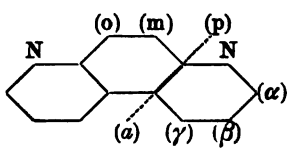
Alb. Edinger und **A. Schumacher**, *Über jodiertes Chinolin, Isochinolin und o-Toluchinolin*. Die Vff. beobachteten bei der Sulfurierung des (Bz-α-)Jodisochinolins, daſs ein Teil der Verb. der Zers. anheimfällt u. mit Hilfe des auf diese Weise frei gewordenen Jodes der nicht zersetzte Teil in eine Dijodisochinolinsulfosäure verwandelt wird. Im Anschluſs an diese Beobachtung wurde versucht, unter Verwendung von Schwefelsäure von 50% Anhydrid die Jodierung beim Chinolin, Isochinolin und o-Toluchinolin auszuführen. Erhalten wurden: aus Chinolin ein bei 189° schm. Trijodchinolin, aus Isochinolin als Hauptprod. ein Trijodderivat und als Nebenprod. ein Dijodisochinolin, aus Toluchinolin Dijodtoluchinolin. Durch weitere Unterss. soll für die neuen Verbb. der Stellungsnachweis erbracht werden.

Trijodchinolin, $C_9H_4NJ_3$. Darst. 20 g schwefelsaures Chinolin werden mit 40 g Jod in 100 g eisgekühlte, rauchende Schwefelsäure von 50% SO_3 eingetragen; dann erhitzt man bis zum Verschwinden des SO_2-Geruches auf dem Dampfbade u. gieſst in eiskalte schweflige S. ein, wobei das Trijodchinolin als gelber Nd. ausfällt. Aus Bzl. krystallisiert es in gelben, aus A. in fast weiſsen Nadeln, die bei 189° schm. u. bei 290° sublimieren. Die Salze sind leicht dissociierbar. — $C_9H_4NJ_3 \cdot HCl$ + HCl (aus konz. Salzsäure) verliert an der Luft Salzsäure. — $(C_9H_4NJ_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Rotgelber Nd. — Behandelt man das Trijodchinolin mit rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade, so entsteht *Dijodnitrochinolin*, $C_9H_4(NO_2)J_2N$ (gelbe Krystalle, F. 203°). Beim Erhitzen von Trijodchinolin mit Salpetersäure (D. 1,12) auf 210° wird ein bei 270° schmelzendes *Trijodnitrochinolin*, $C_9H_3(NO_2)J_3N$, gebildet. — *Trijodisochinolin*, $C_9H_4J_3N$. Darst. Wie Trijodchinolin. Hellbräunliche Krystalle. F. 253°. L. in Ä., Bzl., Xylol. $C_9H_4NJ_3 \cdot HNO_3$. Goldgelbe Krystalle. $(C_9H_4NJ_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + {}^1/_2 H_2O$. — Das *Jodmethylat*, $C_9H_4J_3N \cdot CH_3J$, bildet hellgelbe Nädelchen, die sich bei 280—285° zers. — Beim Erhitzen von Trijodisochinolin mit rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade entsteht *Dijodnitroisochinolin*, $C_9H_4(NO_2)J_2N$, welches bei 208° schm. — *Dijodisochinolin*, $C_9H_5J_2N$, entsteht als Nebenprod. bei der

Digitized by Google

Darst. der Trijodverb., wenn Schwefelsäure von über 50% SO_3 zur Verwendung gelangt. Aus A. oder Xylol krystallisiert es in weifsen Nadeln vom F. 151°. — *Dijod-o-toluchinolin*, $C_9H_4J_2(CH_3)N$. Weifse Nadeln. F. 171°. L. in A. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure wird die Methylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt unter B. eines bei 206° schmelzenden *Dijodnitrochinolins*, $C_9H_4J_2(NO_2)N$. — Wird bei der Jodierung des o-Toluchinolins Schwefelsäure von nur 30% SO_3 angewandt, so entsteht als Nebenprod. eine *Dijodtoluchinolinsulfosäure*, $C_9H_3J_2(CH_3)N \cdot SO_3H$, welche, aus heifsem W. umkrystallisiert, den Zersetzungspunkt 270° zeigt. Das Ba-Salz bildet in h. W. ll. Nädelchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2886—92. 29/10. [August.] Freiburg i. B.) PRAGER.

C. Willgerodt u. **Siegfried Jablonski**, *Über Chino-p : α-α-phenyl- und Chino-p : α-α-methylchinolin-γ-carbonsäure und Derivate derselben.* (Zur Nomenklatur dieser Verbb. vgl. WILLGERODT, Chem.-Ztg. **24**. I. 311. 437; C. **1900**. I. 1028; II. 112; die Ortsbezeichnung ist im Sinne des nebenstehenden Schemas erfolgt.) Nach Analogie der DOEBNER'schen Synthese α-alkylierter Chinolin-γ-carbonsäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 277; LIEBIG's Ann. **242**. 265; C. **87**. 465; **88**. 40) erhält man durch langsames Zufügen von 33 g p-Aminochinolin, gelöst in 500 ccm absol. A., zu einer Lsg. von 20 g Brenztraubensäure und 24 g Benzaldehyd in 500 ccm absol. A. und 6-stündiges Kochen der Mischung die



Chino-p : α-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure, $C_{19}H_{13}O_2N_2$. Gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver; F. 290°; unl. in neutralen Solvenzien; ll. in Alkalien u. konz. SS. — Na-Salz, $C_{19}H_{11}O_2N_2 \cdot Na$. Nadeln aus A. + Ä.; ll. in A., W. — K-Salz, $C_{19}H_{11}O_2N_2 \cdot K$. Hygroskopische Nadeln; l. in W., A. — Ba-Salz, $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Ba$. Nadeln, die bei 110° wasserfrei werden. — Ag-Salz, $C_{19}H_{11}N_2O_2 \cdot Ag$. Weifser, amorpher Nd.; färbt sich am Licht bald dunkel. — Cu-Salz, $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Cu$. Gelblich-grüner Nd. — Pt-Salz, $(C_{19}H_{12}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$. Brauner, krystallinischer Nd. — Nitrat, $C_{19}H_{12}N_2O_2 \cdot 2HNO_3$. Glänzende, gelbe Blättchen. — Saures Sulfat, $C_{19}H_{12}N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4$. Rosarote Würfel aus konz. Schwefelsäure. — Die Ester der Chino-p : a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure müssen durch Kochen des Ag-Salzes mit Alkyljodiden dargestellt werden. — *Methylester*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$. Nadeln aus Alkohol; F. 158°. — *Äthylester*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$. Nadeln aus Alkohol und Äther; F. 146°. — *Jodäthylat des Äthylesters*, $C_{23}H_{21}O_2N_2J$. Grünlichgelbe Nadeln aus A.; F. 225°. — Nimmt man 15 g der S. in wenig konz. Schwefelsäure auf, trägt die Lsg. in eine Mischung von 90 g rauchender Schwefelsäure + 45 g rauchender Salpetersäure ein und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich beim Eingiefsen des Prod. in W. die *o-Nitrochino-p : α-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_4N_3$, als unl., hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver ab; F. 310°. — Bei der Reduktion der Nitrosäure mit $SnCl_2$ + 40%ig. Salzsäure krystallisiert das Zinndoppelsalz der Aminosäure in schokoladenbraunen, durchsichtigen Blättchen aus; zerlegt man dasselbe mit sehr konz. Natronlauge, so scheidet sich das Na-Salz der *o-Aminochino-p : α-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}O_2N_3$, ab; die freie S. ist gelb und feinkrystallinisch; F. 293°; wl. in A.; ll. in Alkalien und SS. unter Salzbildung. — Pt-Salz, $C_{19}H_{13}O_2N_3 \cdot H_2PtCl_6$. Krystallinisches Pulver. — Die Aminosäure ist leicht diazotierbar; durch Verkochen der Diazoverb. wurde eine Oxysäure, durch Umsetzung nach SANDMEYER wurden die halogenierten SS. gewonnen. — *o-Oxychino-p : α-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{12}O_3N_2$. Unl. in indifferenten Solvenzien. — *o-Chlorchino-p : α-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$. Gelbes, feinkrystallinisches Pulver; F. 289°; wl. in A. — *o-Bromchino-p : α-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Br$. Gelbe Krusten aus A.; F. 283°. — *o-Jodchino-p : α-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2J$. Flocken. — Da die bromierte Säure

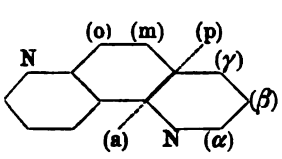
Digitized by Google

auch aus o-Brom-p-aminochinolin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd erhältlich war, so ist die o-Stellung des Broms erwiesen; da ferner das Brom an derselben Stelle haftet, wie die NO_2-Gruppe in der Nitrosäure, so ist auch die letztere als o-Derivat erkannt. — Bei der Einw. alkal. $KMnO_4$-Lsg. auf die Chino-p : a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure wird die Phenylgruppe zu Carboxyl verbrannt, und es entsteht die *Chino-p : a-chinolin-α-γ-dicarbonsäure*, $C_{14}H_8O_4N_2$. Weifser Niederschlag. F. 248°; wl. in Eisessig. — Ag-Salz, $C_{12}H_6N_2(CO_2Ag)_2$. Amorpher, weifser Nd. — Durch Destillieren von chino-p : a-α-phenylchinolin-γ-carbonsaurem Na mit der vierfachen Menge Natronkalk gewinnt man das *Chino-p : a-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{12}N_2$. Blättchen aus A.; F. 183°; ll. in A., Ä., Chlf. — Pt-Salz, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Grauer, krystallinischer Nd. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$. Glänzende, gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 242°. — Zur Darst. des *o-Nitrochino-p : a-α-phenylchinolins*, $C_{18}H_{11}O_2N_3$, trägt man 4 g der Base, gel. in 20 g konz. Schwefelsäure, in 40 g rauchende Salpetersäure ein; gelbe, krystallinische M.; F. 281°; wl. in Eg.; schwach basisch; bildete sich auch beim Destillieren der o-Nitrochino-p : a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure mit Natronkalk. — Bei der Reduktion der Nitrobase mit $SnCl_2$ + HCl scheidet sich das intensiv rote Sn-Doppelsalz des *o-Aminochinolin-p : a-α-phenylchinolins* ab. Die Aminoverb. selbst krystallisiert aus A. in grünlichweifsen Blättchen vom F. 222°. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{13}N_3)_2 \cdot 3H_2PtCl_6$. Purpurroter, krystallinischer Nd. — *o-Oxychino-p : a-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{12}ON_2$, durch Verkochen der diazotierten Aminobase dargestellt; gelbrote, krystallinische Masse; F. 168°; wl. in A. — Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (30% Anhydrid) auf 180° wird das Chinophenylchinolin sulfoniert; die *α-Phenylchino-p : a-chinolin-o-sulfosäure*, $C_{18}H_{12}O_3N_2S$, fällt aus W. als grünliche, mikrokrystallinische M. aus.

Chino-p : a-α-methylchinolin-γ-carbonsäure, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, aus p-Aminochinolin, Paraldehyd und Brenztraubensäure in A.; krystallinisch. — Na-Salz, $C_{14}H_8O_2N_2 \cdot Na$. Hellgelbe Nädelchen aus A. + Ä.; sehr hygroskopisch; ll. in W., A. — Cu-Salz, $(C_{14}H_9O_2N_2)_2Cu$. Grün; amorph; unl. in W., A. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Gelbe Würfel aus konzentrierter Salzsäure; wird von W. zerlegt. — Das Pt-Salz, $(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, fällt als brauner, krystallinischer Nd. aus, wenn man eine salzsaure Lsg. der S. mit alkoh. Platinchloridlsg. vermischt; l. man dagegen die S. in konz. Salzsäure und fügt eine salzsaure Lsg. von H_2PtCl_6 zu, so krystallisieren braune Nadeln des Salzes $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$ aus. — Saures Sulfat, $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2SO_4$. Hellgelbe, durchsichtige Nadeln aus konzentrierter Schwefelsäure. — Beim Destillieren mit Natronkalk verliert die S. CO_2 und geht in *Chino-p : a-α-methylchinolin*, $C_{12}H_{10}O_2$, über. Grünlich schillernde Nadeln aus A.; F. 88°. — Pt-Salz, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Grauer, krystallinischer Nd. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot 2CH_3J$. Dunkelbraune Blättchen; F. 257°. — *Jodäthylat*, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot 2C_2H_5J$. Dunkelbraune Säulen; F. 239°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2918—28. 29/10. [2/10.] Freiburg i. B.)

STELZNER.

C. Willgerodt u. Erwin von Meander, *Über Chino-a : p-α-phenyl- und Chino-a : p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure*. Die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbb. sind isomer mit dem im voranstehenden Referat erwähnten; die Namen der Substanzen sind von nebenstehendem Schema hergeleitet. — Die *Chino-a : p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}O_2N_2$, bildet sich durch dreistündiges Kochen von 48 g a-Aminochinolin, 36 g Benzaldehyd u. 29 g Brenztraubensäure in absol. A.; gelbliches, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver aus Eg.; F. 353—355°; fast unl. in A.; unl. in W., Ä. — Na-Salz, $C_{19}H_{11}O_2N_2 \cdot Na$. Silberglänzende, längliche Blättchen oder Nadeln; swl. in konz. Natronlauge; ll. in h. W.; sll. in sd. A. — NH_4-Salz. Prismen, die beim



Digitized by Google

Liegen sich rosa färben. — Die Salze der alkal. Erden sind weiſse, in W. unl. Pulver. — Ag-Salz, $C_{19}H_{11}O_2N_2 \cdot Ag$. Weiſser, in W. unl. Nd. — Cu-Salz, $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Cu$. Grünliches, mikrokrystallinisches Pulver; unl. in W., A. — Die Salze mit Mineralsäuren werden von W. leicht zerlegt. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Mikrokrystallinisch. — Nitrat, $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot HNO_3$. — Saures Sulfat, $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot 2H_2SO_4$. Rötliche, sternförmig zusammengelagerte Prismen aus mäſsig konz. Schwefelsäure. — Pt-Salz, $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Rötliche Nädelchen aus A.; unl. in W.; wl. in Salzsäure. — Die Ester der Chino-a: p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure waren mittels alkoh. Salzsäure nicht darstellbar, lieſsen sich aber durch Erhitzen des Ag-Salzes mit Jodalkylen gewinnen. — *Methylester*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$. Mikrokrystallinisches Pulver aus A.; F. 158°; ll. in A.; wl. in Ä.; unl. in W. — Jodmethylat, $C_{21}H_{17}O_2N_2J$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 262° unter Zers.; sll. in W.; unl. in Ä. — *Äthylester*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$. Mikrokrystallinisches Pulver; F. 116°; unl. in W.; ll. in A., Ä. — Die in konz. Schwefelsäure gel. Säure wurde durch ein Gemisch von roter rauchender Salpetersäure mit rauchender, 40% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure in *o-Nitrochino-a; p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_4N_3$, umgewandelt; hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus Eg.; F. 285°. — *o-Aminochino-a: p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}O_2N_3$, aus der Nitrosäure mittels $SnCl_2$ + HCl gewonnen; bräunliches Pulver aus A.; F. 302—303°; unl. in W., Ä.; das Pt-Salz hat — abweichend von der isomeren S. — die Zus. $(C_{19}H_{13}O_2N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. — *o-Chlorchino-a: p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$, aus der diazotierten Aminosäure nach SANDMEYER dargestellt; hellbraunes, mikrokrystallinisches Pulver aus A.; F. 278°; unl. in W., Ä.; l. in Eg.; bildet mit SS. keine Salze. — *o-Bromchino-a: p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Br$. Hellbraunes Pulver aus viel A.; F. 286—288°; unl. in W., Ä.; wurde auch aus o-Brom-a-aminochinolin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd bei 24-stündigem Kochen in A. gewonnen. — *Chino-a: p-α-phenylchinolin-γ-carbonsulfosäure*, $C_{19}H_{11}O_5N_2S$. Zur Sulfonierung muſste die Carbonsäure mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) ungefähr 2 Stdn. auf 200° erhitzt werden. Weiſses, in viel W. l. Pulver; zers. sich gegen 310°. — Ba-Salz, $(C_{19}H_{10}O_5N_2S)_2Ba$. In W. ll., weiſses Pulver. — *o-Oxychino-a: p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{12}O_3N_2$, aus o-Oxy-a-aminochinolin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure, hellgelb; mikrokrystallinisch; F. 293°; unl. in W., Ä.; l. in A., Eg. — Ba-Salz, $C_{19}H_{10}O_3N_2Ba$. In W. wl. — *Chino-a: p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{12}N_2$, aus der γ-Carbonsäure durch Destillieren mit Natronkalk dargestellt; derbe Nadeln aus A. und Ä.; F. 129°; unl. in W. — Pt-Salz, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rötliches Pulver: unl. in W.; l. in A. — *o-Nitrochino-a: p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{11}O_2N_3$, durch Nitrieren der eben erwähnten Base mittels Salpeterschwefelsäure, sowie durch Dest. der weiter oben beschriebenen γ-Carbonsäure mit Natronkalk gewonnen; hellgelbes, mikrokrystallin. Pulver aus Eg.; F. 218°; unl. in W., Ä.; swl. in A. — *o-Aminochino-a: p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{13}N_3$. Weiſse Krusten aus A.; F. 232°; unl. in W., Ä., Chlf.; das Pt-Salz ist $(C_{18}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$ zusammengesetzt. — *Chino-o-sulfonsäure-a: p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{12}O_3N_2S$, entstand aus der Base u. rauchender, 20% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure durch zweistündiges Erhitzen auf 200°; bläulichgraues Pulver aus A.; sintert beim Erhitzen zusammen u. zers. sich gegen 250°; unl. in Ä.; swl. in h. W. — Behufs Gewinnung der *Chino-a: p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, wurden 30 g a-Aminochinolin, 18 g Brenztraubensäure und 10 g Paraldehyd in 400 g absol. A. zwei Tage gekocht; orangerotes Pulver; F. 309—310°; unl. in W., Ä.; swl. in A.; l. in Eg. Das Chlorhydrat ist in konz. Salzsäure swl., das Na-Salz in W. sll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2928—35. 29/10. [8/10.] Freiburg i. B.) STELZNER.

H. A. D. Jowett, *Über die Konstitution des Pilocarpins.* Anläſslich ihrer Arbeiten über Pilocarpin haben PINNER u. KOHLHAMMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1423-

Digitized by Google

2357; C. **1900**. II. 113. 876) die Arbeiten des Vf.'s einer Kritik unterzogen und speziell das Fehlen experimenteller Einzelheiten, sowie der Analysenzahlen bemängelt; hierbei haben PINNER und KOHLHAMMER nur die Referate über die Arbeiten des Vf.'s (Proceedings Chem. Soc. **16**. 49. 123; C. **1900**. I. 771; II. 113), nicht aber die ausführlichen, alle gewünschten Daten enthaltenden Abhandlungen JOWETT's (J. Chem. Soc. London **77**. 473. 851; C. **1900**. I. 1030; II. 482) berücksichtigt. — Der Vermutung von PINNER u. KOHLHAMMER, dafs der „*Piluvinsäurediäthylester*“ mit dem Monoäthylester seiner S. $C_7H_{10}O_4$ identisch sei, tritt der Vf. bei; doch ist er, gestützt auf seine analytischen Resultate, der Ansicht, dafs $C_7H_{10}O_4$ und nicht $C_8H_{12}O_5$ die richtige Formel der bei der Einw. des $KMnO_4$ auf Pilocarpin entstehenden S. sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2892—95. 29/10. [9/10.] London.) STELZNER.

J. O. Schlotterbeck, *Über das Alkaloid aus Adlumia cirrhosa.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2799—2802. — C. **1900**. II. 876.) STELZNER.

Amé Pictet u. B. Athanasescu, *Partielle Synthese des Laudanosins.* Reduziert man das Jodmethylat oder Chlormethylat des Papaverins mit Sn u. HCl, so erhält man eine tertiäre Base, das *N-Methyltetrahydropapaverin:*

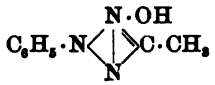
$$C_{21}H_{27}O_4N = (CH_3O)_2C_6H_2{<}\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH—N\cdot CH_3 \\ \mid \\ CH_2\cdot C_6H_3(OCH_3)_2 \end{array}.$$

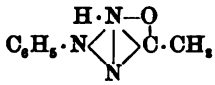
Aus verd. A. krystallisiert das Reduktionsprod. in weifsen Nadeln, F. 115°, unl. in k. W. und Alkalien, l. in organischen Lösungsmitteln. — Chlorhydrat, F. 123°. — Chloroplatinat, F. 160°. — Chlormerkurat, F. 172°. — Pikrat, F. 174°. — Jodmethylat, F. 215—217°. — Jodäthylat, F. 202—203°. In seinen chemischen Eigenschaften nähert sich das Methyltetrahydropapaverin dem Laudanosin, insbesondere durch seine Farbrkk. Die physikalischen Eigenschaften sind dagegen von denen des Laudanosins verschieden. Da es inaktiv ist, könnte es die racemische Form des Laudanosins darstellen. Es gelang, das Methyltetrahydropapaverin durch das chinasaure Salz in die optisch aktiven Komponenten zu spalten. Durch Abkühlen der alkoh. Lsg. des chinasauren Salzes des N-Methyltetrahydropapaverins wurden Krystalle vom F. 120° erhalten, welche beim Zersetzen mit Alkali Nadeln vom F. 89°, $[\alpha]_D = -105° 42'$ (0,2988 g, in 10 ccm 97%ig. A. gel., drehten bei 15° u. für 100 mm Länge: —3° 15') ergaben. Das sind die Eigenschaften des natürlichen Laudanosins.

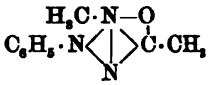
Aus den Mutterlaugen kann man noch geringe Mengen dieses Salzes gewinnen. Wird die Fl., wenn kein Nd. mehr entsteht, eingedampft, so wird ein amorphes Chinat erhalten, welches in Ä. l. ist. Beim Behandeln mit Alkali entsteht eine Base, welche F. 89° und $[\alpha]_D = +98° 71'$ (0,1864 g Substanz, in 10 ccm A. gel., drehten bei 15° und für 100 mm +1° 84') ergab. Obwohl diese Zahlen etwas niedriger sind, als die beim Opiumlaudanosin beobachteten Werte, betrachtet Vf. dieselben als dennoch identisch. Diese Identität wurde noch dadurch bewiesen, dafs ein Gemisch von 0,5 g l-Methyltetrahydropapaverin und 0,05 g natürlichem d-Laudanosin ein mit racemischem Methyltetrahydropapaverin identisches Prod., F. 115°, gaben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 689—91. [22/10.*] Genf. Pharm. Lab.) HESSE.

Hugo Voswinckel, *Über Derivate des Triazans.* Für das Kondensationsprod. des Nitrosophenylhydrazins mit Aldehydammoniak hatte der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2481. 2770; C. **99**. II. 766. 914) unter anderen die Formeln I. und II. in Betracht gezogen, welche alle Rkk. der Verb. befriedigend erklärten. Durch Behandlung des Na-Salzes dieses Körpers mit Jodmethyl entstand ein krystallisierter Methyläther, welcher bei der Reduktion eine sauerstofffreie, die Methylgruppe jedoch noch enthaltende Base lieferte, u. mithin der *N*-Äther III. ist. Zu dem isomeren *O*-Äther

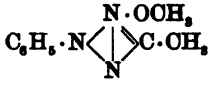
Digitized by Google

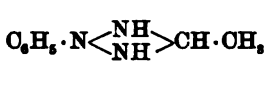
I. 

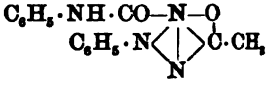
II. 

III. 

IV. gelangte der Vf. jetzt durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl. Bei der Reduktion geht letzterer Äther unter Verlust des Sauerstoffs u. der Methylgruppe in das bereits beschriebene Phenylmethylcyklomethylentriazan (V.) über. — Die

IV. 

V. 

VI. 

Verb. aus Nitrosophenylhydrazin und Aldehydammoniak giebt mit wss. Ammoniak ein Ammoniumsalz, vereinigt sich jedoch nicht mit NH_3 in Bzl. oder Ä. Hieraus, sowie aus der Schwerlöslichkeit in k. W. und der vollkommen neutralen Rk., läfst sich schliefsen, dafs die Verb. eine Pseudosäure ist, d. h. dafs sie in fester Form der Formel II., in ionisierenden Lösungsmitteln dagegen der Formel I. entspricht. Der Nachweis der Hydroxylgruppe gelang auch durch Darst. eines Phenylcyanat- u. Acetylderivats. — Das Silbersalz des *Phenyläthenyloxycyklotriazans* (I. oder II.) schied sich beim Zufügen von Silbernitrat zur wss. Lsg. des Na-Salzes als voluminöse orangefarbene M. ab, die vollkommen lichtbeständig ist, jedoch schon von Ä. zerlegt wird. Das Salz verpufft bei ca. 80° und giebt beim Umkrystallisieren aus wss. Ammoniak oder A. krystallin. Prodd., die jedoch nur $^1/_2$—$^1/_4$ des berechneten Ag-Gehaltes besafsen. In wss. Suspension liefert es beim Schütteln mit Jodmethyl den *Phenyläthenyloxycyklotriazanmethyläther* (IV.); rötliches Öl; Kp_{14}. 135°; l. in A., Ä., Bzl.; fast unl. in W.; giebt mit konz. Schwefelsäure dieselben intensiven Färbungen wie die nicht methylierte Verb. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl in A. entstand *Phenylmethylcyklomethylentriazan* (V.), welches als *Oxalat*, $C_9H_{11}N_3 \cdot C_2H_2O_4$, isoliert wurde; wasserhelles, grobkörniges Krystallpulver aus A.; F. 200°; unl. in Ä.; wl. in A.; zll. in W. — *Carbanilphenyläthylidencyklotriazan* (VI.), aus Phenyläthylidenoxycyklotriazan u. Phenylisocyanat in Bzl.; dunkelorange Nadeln oder Prismen aus Bzl.; F. 127°; unl. in W., verd. Alkalien; zll. in h. A. — *Acetylphenyläthylidenoxycyklotriazan*, $(C_6H_5)(CH_3)CN_3O \cdot COCH_3$, ist aus dem Na- oder Ag-Salz des Phenyläthylidenoxycyklotriazans durch Essigsäureanhydrid, sowie aus der freien Verb. mittels Acetylchlorid erhältlich; goldglänzende Nädelchen aus A. + W.; F. 103°; l. in A., Ä., Bzl.; fast unl. in W.; die Acetylgruppe wird durch verd. Alkalien schon in der Kälte abgespalten. — *Pikrylphenyläthylidenoxycyklotriazan*, $(C_6H_5)(CH_3)CN_3O \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3$, aus Phenyläthylidenoxycyklotriazannatrium und Pikrylchlorid in A.; orange Nädelchen aus Bzl. + Lg.; verpufft bei 140°; unl. in W., A., Lg.; ll. in Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2793—98. 29/10. [27/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Paul Murrill und **J. O. Schlotterbeck**, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide aus Bocconia cordata.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2802—8. — C. **1900**. II. 387.) STELZNER.

J. L. B. van der Marck, *Beiträge zur Kenntnis der Simarubaceen. I. Samadera Indic. Gaertn.* Die Samen enthalten 63% Fett, welches aus 87,7% Triolein, 8,41% Tripalmitin und 3,89% Tristearin besteht. Das darin enthaltene Alkaloid läfst sich durch A. extrahieren. Durch W. wird aus der A.-Lsg. ein Harz niedergeschlagen.

Digitized by Google

Aufser dem Alkaloid, welches Gliadin zu sein scheint, sind Glucoside vorhanden und ein Bitterstoff. Letsterer ist, von Gerbsäuren begleitet, auch im Bast enthalten. Er ist etwas l. in A. und Aceton, F. 255°, und scheint mit dem Samaderin von Rost van Tonningen identisch zu sein. Er enthält Carboxylgruppen, aber keine Methoxyl- oder Äthoxylgruppen. Er bewirkt bei kaltblütigen Tieren Lähmung der willkürlichen Nerven, schliefslich den Tod unter Stillstand der Atmungsorgane. In den Wurzeln ist noch ein anderer Bitterstoff enthalten, der mit Quassin identisch zu sein scheint. Derselbe ist l. in A. und Natronlauge und hat F. 209°. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 12. 296—306. Oktober.) Muhlert.

Ivar Bang, *Bemerkungen über das Nukleohiston.* Nach Vf. giebt es kein Nukleohiston. Durch Extraktion der Thymusdrüse mit 0,9%iger Kochsalzlösung wird ein Nukleoproteïd ausgezogen, das bei dem Lilienfeld'schen Verf. der Nukleohistondarst. in dem Nukleohiston Lilienfeld's enthalten sein mufs. In dem Wasserextrakt der Thymusdrüse findet sich Histon, Nukleïnsäure u. Nukleoproteïd. Durch Essigsäure wird aus ihm ein Nd. gefällt, der aus Nukleoproteïd und Histonnukleïnsäure besteht. Das Leukonukleïn Lilienfeld's wäre dann Nukleïnproteïd + Nukleïnsäure. Das Histon wird nicht durch Ammoniak bei Ggw. von Eiweifs oder Nukleïnsäure gefällt. Die Ggw. von Nukleïnsäure hindert auch die Fällung des Eiweifses durch Histon. — Das Parahiston giebt die Biuret- und Millon'sche Rk. Während Ammoniak und verd. Natronlauge Parahiston nicht fällen, fällt es 30%ige Natronlauge. Das Parahiston fällt Serumeiweifs, nicht aber Eieralbumin oder Witte's Pepton. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 509—19. 25/10. [15/7.] Christiania.) Siegfried.

A. Kossel, *Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung des Herrn Ivar Bang.* Von Lilienfeld ist festgestellt, dafs das Nukleohiston eine konstante, durch Umfällen nicht zu ändernde Zus. besitzt. Bang vermengt die Frage nach der Existenz des Nukleohistons mit der Frage nach dem präformierten Vorkommen in der Zelle. Obgleich letzteres nicht nachweisbar ist, ist es doch wahrscheinlich, dafs die basischen und sauren Komponenten des Nukleohistons sich auch im lebenden Protoplasma vereinigen. Die Verss. Bang's beweisen nicht, dafs die Komponenten in der Zelle getrennt sind, denn durch die Behandlung mit Kochsalzlsg. kann eine Zers. des Nukleohistons eintreten.

Durch Extraktion mit Kochsalzlsg. ist schon von Lilienfeld ein Nukleoproteïd aus der Thymusdrüse erhalten worden, was von Bang nicht erwähnt wird. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 520—22. 25/10.) Siegfried.

Rob. Burow, *Der Lecithingehalt der Milch und seine Abhängigkeit vom relativen Hirngewichte des Säuglings.* Auf Veranlassung von Bunge wollte Vf. 1. eine genaue Methode der Lecithinbestimmung finden, 2. den Lecithingehalt des Gehirns bestimmen und mit dem der übrigen Gewebe, insbesondere des Muskelgewebes, vergleichen, 3. das relative Hirngewicht des Säuglings bei den verschiedenen Spezies bestimmen, 4. den Lecithingehalt der Milch bei verschiedenen Säugetieren bestimmen und das Gewichtsverhältnis des Lecithins zu den anderen Milchbestandteilen feststellen. Die von Stoklasa (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 341; C. **97**. II. 777) benutzte Methode der Lecithinbestimmung lieferte zu hohe Werte, da bei dieser durch die Alkoholextraktion anorganische Phosphate als Lecithin mitbestimmt werden. Vf. verfuhr folgendermafsen: Die Milch wurde in eine Mischung von 100 ccm A. u. 100 ccm Ä., der 5 Tropfen Essigsäure zugesetzt waren, getropft. Nach 24 Stunden, während dem häufig umgeschüttelt wurde, wurde das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zum zähen Sirup eingedampft. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Ä. erschöpft, die äth. Lsg. in der Platinschale eingedampft, der Rückstand mit Natriumcarbonat und Salpeter verascht.

Digitized by Google

In der Kuhmilch wurde als Summe der Eiweifskörper 3,84, als Lecithin 0,054 für 100 ccm Milch gefunden. Der Lecithingehalt betrug also, prozentisch auf den Eiweifsgehalt bezogen, 1,40. Für den Hund wurde gefunden: Eiweifs 8,05, Lecithin 0,17, prozentiger Lecithingehalt, auf Eiweifs bezogen, 2,11. Die entsprechenden Zahlen ergaben sich für Frauenmilch als 1,90, 0,058 u. 3,05. — Der Lecithingehalt der verschiedenen Milcharten, prozentisch auf den Eiweifsgehalt bezogen, ist um so gröfser, je höher das relative Hirngewicht des Säuglings ist.

	Kalb	Hund	Mensch
Relatives Hirngewicht	1 : 370	1 : 30	1 : 7
Lecithingehalt der Milch in Prozenten des Eiweifses	1,40	2,11	3,05

(Ztschr. physiol. Ch. **30**. 497—507. 25/10. [2/8.] Basel. Lab. v. Bunge.) Siegfried.

Ernst Weinland, *Über die Bildung von Glykogen nach Galaktosefütterung.* Der Hund, welcher den Milchzucker durch ein von der Pankreasdrüse und von der Darmschleimhaut produziertes Ferment in Dextrose u. Galaktose spaltet, bildet aus verfüttertem Milchzucker Glykogen. Beim erwachsenen Kaninchen, das bei milchfreier Nahrung keine Laktase im Dünndarm besitzt, wird kein Glykogen nach Verfütterung von Milchzucker gebildet. Es fragte sich nun, ist die Galaktose ebenso wie die Dextrose Glykogenbildner? Die Verss. ergaben, dafs thatsächlich aus Galaktose vom Kaninchen in der Leber Glykogen entsteht, wenn auch nicht in dem Grade, wie aus Dextrose und Lävulose. (Z. Biolog. **40**. 374—85. München. Physiol. Inst.) Siegfried.

Ernst Weinland, *Über die Laktase des Pankreas. Zweite Mitteilung zur Frage nach den Ursachen, welche die Bildung der Laktase hervorrufen.* Vf. hat früher (Z. Biolog. **38**. 607; C. **99**. II. 1002) bewiesen, dafs beim Hunde sowohl die Darmschleimhaut als auch die Pankreasdrüse ein Ferment, das den Milchzucker in Dextrose u. Galaktose spaltet, produziert, u. zwar in vermehrter Menge nach Milchfütterung. Es sollte geprüft werden, welche Substanz der Milch die Vermehrung der Laktase bewirkt. Die Produktion der Laktase wurde durch Verfütterung von Milchzucker allein gesteigert, während nach subkutaner Injektion der Milchzucker diese Wirkung nicht hatte. Die Vermehrung der Laktase geschieht jedoch nicht durch die Spaltungsprodd. des Milchzuckers, denn Galaktose ist wirkungslos, so dafs anzunehmen ist, dafs der Milchzucker vom Verdauungstraktus aus auf nervösem Wege auf die Sekretion des Pankreas Einfluſs ausübt. (Z. Biolog. **40**. 386—91. München. Physiol. Institut.) Siegfried.

Julius von Kóssa, *Die Wirkung des Phloridzins auf die Nieren.* Nach Trambusti und Nesti (Ziegler's Beiträge **14**. 341) tritt nach Injektion von Phloridzin bei Hunden im Harne Eiweifs auf, nicht aber bei Kaninchen. Vf. findet, dafs sowohl nach subkutaner Injektion von Phloridzin, als auch nach Verabreichung per os Albuminurie eintritt. Die Nieren erleiden durch das Phloridzin schwere nephritische Veränderungen, so dafs der Harn aufser Eiweifs Cylinder, Plattenepithelien und Leukocyten enthält. (Z. Biolog. **40**. 324—32. Pharmakolog. Inst. der ungarischen tierärztlichen Hochschule.) Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Neumann, *Das Milchsäurebakterium des Berliner Weifsbieres.* Ein aus der Anstellhefe einer Berliner Weifsbierbrauerei gezüchtetes Milchsäurebakterium, das

Digitized by Google

besonders unter Luftabschluſs in Würze gut wächst, entwickelte den höchsten Säuregrad bei 19—23°, 25—27° und 28—32°; hier entsprach die produzierte Säuremenge 3 ccm n. NaOH pro 100 ccm Kulturwürze. Über 32° begann wieder eine Abnahme der S. Gleichmäſsig mit dem Fallen der Säuremenge ging ein Zerfall u. Absterben der Bakterien Hand in Hand. Niedrige Temperaturen, selbst bis zu 2° C. herunter, hemmen demnach zwar die Entw. der Bakterien, erhalten sie aber gesund u. lebenskräftig. — Die Fähigkeit des Bakteriums, S. zu bilden, nahm mit der Gröſse der Alkoholgaben kontinuierlich ab; Mengen von 1—6 Vol.-% A. hatten auf das Wachstum des Bakteriums keinen Einfluſs ausgeübt, erst bei 8—20 Vol.-% trat eine hemmende Wirkung ein. — Die B. von S. nach zweitägiger Entw. der Bakterien war sehr gering; bei 10 u. 45° war nach dieser Zeit ein Gehalt an S. in der Würze überhaupt nicht festzustellen gewesen. Nach 9 Tagen war die Menge der S. kräftig vorgeschritten; nach 16 Tagen war der Zuwachs daran nur bei den Kulturen zu konstatieren, die unterhalb der Optimumtemperatur gezüchtet weren. Die flüchtige S. wurde hauptsächlich schon durchweg beim Beginnen des Säuerungsprozesses gebildet. Auf einen gröſseren oder geringeren Bestandteil an flüchtiger S. hatte die Verschiedenheit der Temperatur keinen Einfluſs. (Wchschr. Brauerei **17**. 608—9. 12/10. Berlin. Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei. Abtlg. f. Obstgär.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Studien über die Enzyme im Käse.* (Fortsetzung u. Schluſs von S. 1029.) Die Enzyme der inneren M. eines Backsteinkäses wurden durch ½-stünd. Erwärmen auf 80° völlig getötet. Das Pepsin ist in den in der Praxis hergestellten Backsteinkäsen bleibend vorhanden. Während die freie Milchsäure in letzteren die Galaktase stark abzuschwächen scheint, konserviert sie das Pepsin und begünstigt seine Wirkung. Die anfängliche Reifung des weiſsen Kernes eines Backsteinkäses ist also wesentlich als Pepsinwirkung aufzufassen. Mit der Abstumpfung der S. im Kerne dieses Käses werden die hier anwesenden Milchsäurefermente sich auch an der Umbildung des Caseïns beteiligen. Jedoch werden letztere, weil sie bei niederer Temperatur nur sehr langsam das Caseïn zersetzen, diesem Käse wohl kaum ein merkbares Gepräge verleihen.

Die Reifung des Emmenthaler Käses zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit der Umbildung des Caseïns, welche Bacillus *s* hervorzurufen vermag, aber keine Ähnlichkeit mit der von der Galaktase bewirkten Umbildung.

Vf. faſst diese Unterss. in folgende Sätze zusammen: 1. Die Umbildung des Caseïns während der Reifung der Backsteinkäse beruht hauptsächlich auf einer von der Oberfläche ausgehenden „unechten" Hefen- oder Bakteriengärung, welche, jedenfalls in der ersten Zeit, von einer durch die ganze Käsemasse sich vollziehenden Pepsinverdauung unterstützt wird. — 2. Die Umbildung des Caseïns während der Reifung des Emmenthaler Käses beruht auf einer gleichmäſsig durch die ganze Käsemasse vor sich gehenden sowohl „unechten", als „echten" Bakteriengärung, die wahrscheinlich in der ersten Zeit von der Galaktase unterstützt wird.

Im Vergleich zu der Definition früherer Zeiten, wo man eine Gärung „echt" oder „unecht" nannte, je nach dem sie von organisierten oder unorganisierten Fermenten bewirkt wurde, erklärt Vf. heute diese Gärungen folgendermaſsen: Ist der Abbauprozeſs ein tiefgehender, mit oder ohne Oxydationsvorgängen, und dient er besonders dazu, Energie zu erzeugen, so ist die Gärung eine „echte". — Ist jedoch der Abbauprozeſs nur gering, und hat er besonders zum Zwecke, die vorliegenden Stoffe in eine leichter diffundierbare oder assimilierbare Form überzuführen, so ist die Gärung eine „unechte" oder „vorbereitende". Von diesem Gesichtspunkte aus entsprechen die *„echten Gärungen"* einem Atmungsprozeſs u. die *„unechten"* einem Verdauungsprozeſs. (Milch-Ztg. **29**. 643—44. 662—63. 13. und 20/10. Referat von C. MOMSEN.) PROSKAUER.

Digitized by Google

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Armand Gautier, *Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre.* Vf. erörtert eingehend die Frage, woher der von ihm in der Atmosphäre nachgewiesene Wasserstoff (vgl. S. 921) stammen kann. Teilweise rührt derselbe von den in den vulkanischen Gesteinen nachgewiesenen Einschlüssen her, welche nach TILDEN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **20**. 66) bis zu 88% H enthalten können. Vf. konnte aber auch nachweisen, daſs durch Einw. von W. u. verd. SS. auf Granit bei einer Temperatur, welche weit unter Rotglut liegt, H entsteht. Bricht man einen Granitblock von ca. 1 cbm Inhalt in kleine Stücke, zermahlt dieselben, siebt ein feines Pulver ab, bringt das feine Pulver in ein Glas und evakuiert dieses mittels einer Quecksilberpumpe, so entsteht beim Behandeln des feinen Granitpulvers mit W. bei 280° eine beträchtliche Menge Gas, in welchem H vorherrschend ist. Die Zus. dieses Gasgemisches, in welchem auſser H noch NH_3, Halogenwasserstoffsäuren, H_2S, CO_2 etc. vorkommen, ist ganz analog der Zus. des in Vulkanen sich entwickelnden Gasgemisches. 1 kg Granitpulver gab z. B. bei der Behandlung mit sirupöser Phosphorsäure, welche mit dem gleichen Volum W. gemischt war, folgendes Gasgemisch: Spuren HCl, 165,7 ccm H_2S, 261,4 ccm CO_2, 5,8 ccm KW-stoffe, welche durch Brom absorbiert wurden, Spuren Methan, 51,24 ccm N u. 915,75 ccm H. Ein Volum Granit ergab also mehr als 3,5 Volume Gas, in welchem H vorherrschend war. In anderen Proben konnte auch Methan nachgewiesen werden.

In Vulkangasen findet man manchmal reichliche Mengen HCl; die Ggw. dieser S. ist zur B. des Gasgemisches aus Granit nicht notwendig, W. allein genügt, und zwar weit unterhalb Rotglut beginnt die Gasentw. 1 kg Granit ergab beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 280—300° ein Gemenge von 1,3 ccm H_2S, 7,2 ccm CO_2, 46,0 ccm H und 0,3 ccm N.

Vf. erklärt die B. dieser Gase bei Einw. von W. auf Granit dadurch, daſs Granit geringe Mengen Verunreinigungen — erstarrte Mutterlaugen nennt er dieselben — enthalte. Diese Verunreinigungen bestehen aus Sulfiden, Nitriden, Carbiden, Fluoriden, Phosphiden, Arseniden etc. Aus diesen entstehen bei Einw. des W. die beobachteten Gase. Wegen ihrer geringen Menge wurden diese Verunreinigungen bis jetzt übersehen. Was speziell die B. des H anbetrifft, so scheint insbesondere Eisennitrid, Fe_6N_2, die Ursache dieser B. von H zu sein. Die B. von H und gleichzeitig von geringen Mengen NH_3 erfolgt nach der Gleichung:

$$N_2Fe_6 + 6H_2O = 2NH_3 + 6FeO + 6H.$$

Das NH_3 entsteht fast immer in einer dieser Gleichung entsprechenden Menge. Das Fe_6N_2 konnte vom Vf. aus den betreffenden Gesteinen noch nicht isoliert werden, es kommt aber in der **Lava** des Ätna (O. SILVESTRI, Pogg. Ann. **157**. 165) vor.

Es ergiebt sich aus den vorstehenden Verss., daſs in mittleren Tiefen der Erdschicht bei einer Temperatur von nur 280° überall dort, wo W. oder Wasserdampf hindringen kann, obiges Gasgemisch sich bilden kann. Die mittleren Erdschichten sind daher eine beständige Wasserstoffquelle, und der dort entstehende H entweicht in die Atmosphäre. Man sollte daher annehmen, daſs der Gehalt der Atmosphäre an H bedeutend gröſser wäre, als wirklich gefunden wurde. Aber der H entweicht wohl allmählich in die höheren Regionen und vielleicht auch in den Weltenraum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 647—52. [22/10.*].) HESSE.

J. B. Weems und **F. W. Bouska**, *Über den Einfluſs gewisser Umstände beim Buttern auf den Wassergehalt der Butter.* Vff. haben versucht, Beziehungen zwischen der Art des Verbutterns und dem Wassergehalte der Butter aufzudecken. Die

Digitized by Google

Buttermilch kann in dreifacher Weise festgehalten werden, durch Adhäsion auf der Oberfläche derr Fettkügelchen, in den freien Zwischenräumen und Kanälen zwischen diesen Fettkügelchen, mechanisch in Löchern. Ein Teil der Fl. wird beim Durchkneten ausgedrückt, und zwar mehr, wenn man in zwei Abschnitten knetet und dazwischen die Butter hart werden läfst, als wenn man hintereinander die gleiche Zeit knetet. Harte Butter giebt mehr W. ab als weiche Butter, verarbeitet sich aber schwerer und bedarf daher längerer Verarbeitungszeit. Die Härte der Butter hängt wiederum von der Temperatur des Verbutterns und des Waschwassers ab. Da sich Butter stets nur bis zu einem gewissen Punkt auskneten läfst, über welchen hinaus die Beschaffenheit der Butter leidet, so wird weiche Butter wasserreicher sein als harte Butter. Ausbeutetabellen mit Angabe der Zus. der erhaltenen Butter erläutern das Vorgetragene. (Sep.-Abz. von Iowa Agricultural College Experiment Station Ames **52**. 43—53. September.) Woy.

J. B. Weems und **F. W. Bouska**, *Gewichtsvermehrung von Butter.* In den Unit. States werden Rezepte angeboten, bei deren Befolgung sehr erheblich gröfsere Mengen Butter gewonnen werden, als wie sonst möglich. Die empfohlene Arbeitsweise beruht darauf, dafs saure und süfse Sahne unter Zusatz von Butter bei hoher Temperatur verbuttert werden. Es wurden Buttersorten erhalten, die gegen 50% Wasser enthalten. Ein anderes Rezept arbeitet mit einer Mischung von Alaun, Akaziengummi, Milchzucker und Pepsin und erreicht ebenfalls die Einverleibung bis zu 50% W. in die Butter. Auf die erste Arbeitsweise ist in England sogar ein Patent erteilt worden. In Chicago ist derartige wasserhaltige Butter thatsächlich auf dem Markte angetroffen worden. (Sep.-Abz. von Iowa Agricultural College Experiment Station Ames **52**. 54—59. September.) Woy.

E. Bertarelli, *Über die Verfälschung des gebrannten Kaffees mittels Zusatz von Wasser und Borax.* Frisch gebrannter Kaffee wird mit einer sd., 4—5%igen Boraxlsg. übergossen, durch welches Verf. eine Gewichtsvermehrung des Kaffees um 12% und mehr erreicht wird. Die Bohnen erscheinen härter und glänzender. Durch Bestimmung der Asche allein läfst sich diese Fälschung nicht nachweisen, da die Asche meist sogar etwas niedriger ausfällt, als in einem unbehandelten Kaffee gleicher Art. Dagegen wird sie durch einen über 4% hinausgehenden Wassergehalt gleichzeitig mit dem qualitativen Nachweis der Borsäure bewiesen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 681—83. Oktober. Hygienisches Inst. der Kgl. Universität von Turin.) Woy.

Pharmazeutische Chemie.

J. Bougault, *Untersuchung medikamentöser Kreosotkapseln.* Man wiegt eine gewisse Anzahl von Kapseln, öffnet sie mit Scheren und entleert sie. Die Umhüllungen werden mit Ä. gut gewaschen, an der Luft getrocknet und zurückgewogen. Den Kapselinhalt erhitzt man auf dem Wasserbade u. bestimmt von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Stde. bis zu einer Dauer von 5—6 Stdn. die Gewichtsabnahme. Auf diese Weise erhält man den Gewichtsverlust, den der Inhalt im Maximum erleiden kann, woraus man den Kreosotgehalt berechnet.

Die Kreosotperlen, welche man gewöhnlich in den Apotheken vorfindet, wiegen 0,37—0,47 g u. enthalten 0,13—0,17 g Fl. Ist ihre Hülle durchscheinend geblieben, nicht milchig, so können sie an Kreosot höchstens nur $^1/_3$ ihres Inhalts besitzen, vielleicht 0,05 im Maximum. Es giebt Kreosotperlen gewöhnlicher Gröfse, in denen 0,1 Kreosot enthalten ist. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 267—71. 15/9. [1/8.*] Pharm. Gesellsch.) Proskauer.

Rudolph Hauke, *Über „Radix Naregamiae“.* Aus dem äth. Auszuge der

Digitized by Google

gepulverten Droge konnte das von HOOPER als *Naregamin* bezeichnete Alkaloid erhalten werden; ferner fand sich darin ein Wachs, F. 58°, D. 0,91, Säurezahl (in Chlf.-Lsg.) 5,9, (A.-Lsg.) 6,1, Esterzahl 21,1, Verseifungszahl 27,0. — Der äth. Auszug bestand aus 2% dieses Wachses, 2,5% Harz, 0,9% fettem Öl und Farbstoff und 0,3% Alkaloid. — Die alkoh. Lsg. liefs beim Eingiefsen in W. ein Harz fallen, wogegen in Lsg. ein FEHLING'sche Lsg. stark reduzierender Körper verblieb (Zucker). — Der wss. Auszug war von schwach saurer Rk. und färbte sich mit Jod blau. Es konnte daraus nach Entfernung der Eiweifsstoffe und mit Hilfe von neutralem Bleiacetat ein krystallisierter Bestandteil isoliert werden, der wahrscheinlich (nach HOOPER) Asparagin war. Aufser diesem enthielt der wss. Auszug noch Eiweifsstoffe, Gummi und Pektinsubstanzen. Gerbstoff fehlte.

Der Aschengehalt der Droge beträgt 5,73—7,1%, der des Holzkörpers 1,79%, der Rinde 5,97%. Die Droge giebt 5,9% Trockensubstanz an A. und 12,3% an W. ab. (Z. Österr. Apoth.-V. **38**. 829—33. 20/9. Wien. Pharmak.-pharmakog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Utz, *Zur Imprägnierung und Untersuchung antiseptischer Verbandstoffe*. Die vorliegende Abhandlung ist eine Zusammenstellung der im letzten Jahrzehnt über die Imprägnierung u. Unters. der nachstehend erwähnten Verbandstoffe veröffentlichten Arbeiten. — Der erste Teil behandelt die Imprägnierung der Sublimatverbandstoffe u. die dabei gemachten Beobachtungen. Hierbei berichtet Vf. über die beträchtliche Abnahme des $HgCl_2$-Gehalts der Lsg., wenn mit derselben mehrere Stücke Verbandstoff imprägniert sind, über den $HgCl_2$-Verlust beim Trocknen und später beim Aufbewahren der Verbandstoffe, den fortschreitenden Übergang des in trockenen Verbandstoffen vorhandenen $HgCl_2$ in unl. Hg-Verbb., sowie über die verschiedenen Vorschläge zur Beseitigung dieser Übelstände. Ferner wird das Verhalten des $HgCl_2$ gegenüber der Baumwolle, die Flüchtigkeit, bezw. Nichtflüchtigkeit des $HgCl_2$ mit Wasserdämpfen, die Veränderlichkeit verd. $HgCl_2$-Lsgg. u. schliefslich das Aufsaugevermögen der verschiedenen Verbandstoffe u. das unrichtige Prozentuieren der Verbandstoffe durch die Fabrikanten erörtert. Über die vom Vf. angezogenen Arbeiten ist im C. bereits ausführlich referiert worden; vgl. M. HAUPT: Pharm. Centr.-H. **29**. 457; C. **88**. 1416; LÜBBERT u. SCHNEIDER: Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. 349; C. **88**. 610; A. GANSWINDT: Pharm. Centr.-H. **30**. 521; C. **89**. II. 770; LÖFFLER: Deutsch. Militärärztl. Zeitschr. **1887**. 6; C. **87**. 1206; O. LIEBREICH: Therap. Monatsh. **1**. 6; C. **87**. 342; LEPLACE: Dtsch. med. Wchschr. **1887**. Nr. 40; C. **87**. 1435; SALZMANN u. WERNICKE: Deutsch. Militärärztl. Zeitschr. **18**. 501; C. **90**. I. 436; RUPP: S. 213; UTZ: S. 690; VIGNON: C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 517 u. 645; **118**. 1099; C. **93**. I. 708. 814; **94**. II. 167; TANRET: J. Pharm. Chim. [5] **29**. 63; C. **94**. I. 343; LINK u. VOSWINKEL: Pharm. Centr.-H. **31**. 253; C. **90**. I. 972 u. BURCKER: C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 340; C. **94**. II. 562. (Fortsetzung folgt.) (Pharm. Ztg. **45**. 824—26. 24/10.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten, *Airogen* = *Airol. Bromocoll* ist eine 20% Brom enthaltende Bromtanninleimverb. Gelbliches, geruch- u. geschmackloses Pulver, das als Ersatz für Bromalkalien dienen soll. — *Ichthyodin* soll ein aus Ichthyolöl dargestelltes, von Sulfonen u. den leichten Ölen des Rohöles befreites Prod. sein. — *Peruscabin* = *Benzoësäurebenzylester*, wird als wirksamer Bestandteil des Perubalsams gegen Krätze empfohlen. — *Peruol*, eine 25%ig. Lsg. von Benzylbenzoat in Oliven- oder Ricinusöl. — *Plenulae Blaudii* sind Gelatinekapseln, welche 0,052 g kohlensaures Fe und 0,12 g Leberthran enthalten. — *Roborin* ist ein aus Rinder- oder Kälberblut durch Sterilisation in der Kälte gewonnenes, geruchloses, in künstlichem Darmsaft fast völlig lösliches Blutpräparat. — Als *Ersatzmittel für Sidonal* empfiehlt GOLDSCHMIDT ein Gemenge von gleichen Teilen Chinasäure

Digitized by Google

und weinsaurem Piperidin. — *Vaselinum adustum saponatum*, von UNNA an Stelle des Naftalans empfohlen, ist ein brenzliches Präparat aus Vaseline und stearinsaurem Na. (Pharm. Ztg. **45**. 759. 29/9.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Acetopyrin* ist ein weifsliches, aus Antipyrin u. Acetylsalicylsäure bestehendes Pulver, das nach WINTER und BRAUN bei akutem Gelenkrheumatismus, Neuralgien, Migräne etc. sehr günstig wirkt. — *Elixoide* nennt NIETO elixierartige Präparate, welche anstatt mit A., mit Glycerin dargestellt worden sind. — *Ferrum cacodylicum* wird durch Wechselzers. aus dem wasserl. Bariumcacodylat und $FeSO_4$ erhalten. Amorphes, in W. l. Pulver, welches 32% As_2O_3 u. 45% Fe_2O_3 enthält u. sich nach GILBERT u. LEREBOULLET als Ersatzmittel für arsenige S. und die üblichen Eisenpräparate zur Behandlung der Chlorose und deren Folgeerscheinungen eignet und besser vertragen wird, als das Natriumcacodylat. — *Merkuralgam* ist ein neuer Name für *Merkuriol*. — *Pankreon* ist ein von THOMAS u. WEBER dargestelltes Präparat, welches nach M. GOCKEL in hervorragender Weise die Wirkungen des Pankreassekretes aufweist und bis zu 5 Stunden der peptischen Kraft des Magensaftes widersteht. 1 g Pankreon verdaut bei 40° von 100 g Eiweifs in 15 Minuten 83% und enthält aufserdem ein wirksames amylolytisches u. fettspaltendes Ferment. — *Roborin* enthält nach KASSNER 11,03% Asche, 76,90% Gesamtstickstoffsubstanz (74,2% Reineiweifs und 2,7% nicht eiweifsartige Stickstoffsubstanz), 7,49% Feuchtigkeit und 4,58% Extraktivstoffe; in der Asche fanden sich 4,7% Fe_2O_3. Der gröfste Teil des Fe wird durch die Verdauungsflüssigkeit gelöst und ist in der Lsg. durch die gewöhnlichen Eisenreagenzien nicht mehr nachweisbar. (Pharm. Ztg. **45**. 816. 20/10.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

W. Fresenius, *Bemerkungen zu dem Abegg-Herz'schen systematischen Gang zur Erkennung und Trennung der Säuren.* In dem ABEGG-HERZ'schen Gange finden sich einige unzutreffende Angaben. Die darin angegebene Fällbarkeit von Cyancalcium aus ammoniakalischer Lsg. steht durchaus im Widerspruch mit der Erfahrung. Reines KCN wird durch $CaCl_2$ nicht gefällt. Wenn auf Zusatz von $CaCl_2$ zu einer KCN-Lsg. eine Fällung eintritt, so wird diese durch das im KCN meist enthaltene Carbonat verursacht. Ebensowenig wird As_2O_3 durch $CaCl_2$ gefällt. Eine dritte irrtümliche Angabe ist die, dafs die in Bromsalzen mit wenig Chlorwasser erzeugte Braunfärbung bei Zusatz von viel Chlorwasser beständig sei.

Nur bedingt richtig sind die Angaben über das Verhalten der Weinsäure. Soll diese durch $CaCl_2$ vollständig gefällt werden, so mufs mit dem Abfiltrieren ziemlich lange gewartet werden, alsdann ist der Nd. aber in Essigsäure swl. Ähnlich swl. in Essigsäure wird der phosphorsaure Kalk, so dafs Weinsäure und Phosphorsäure im Gange mit Oxalsäure verwechselt werden können. Borsäure ist überhaupt nicht berücksichtigt. Die Ggw. von Kieselsäure würde im Gange grofse Unzuträglichkeiten im Gefolge haben, da eine wirkliche Abscheidung durch einfachen Zusatz von HCl oder HNO_3 doch nicht erfolgt. Der Nachweis des Chlors, sowie der Salpetersäure ist dem Gange zu Liebe sehr umständlich geworden.

Die Ursache dafür, dafs bisher noch kein systematischer Gang zum Nachweis der SS. in einer Lsg. aufgestellt wurde, liegt darin, dafs die bekannten Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Salze keine entsprechenden Anhaltspunkte boten. Ein praktisches Bedürfnis nach einem systematischen Gang im Sinne von ABEGG und HERZ liegt deshalb kaum vor. Der Gang von ABEGG und HERZ ist nicht empfehlenswert, da er sich nicht in allen Teilen als zutreffend erweist. (Z. anal. Ch. **39**. 566—74. Oktober. Chem. Laboratorium FRESENIUS zu Wiesbaden.) WOY.

Digitized by Google

O. Kühling, *Über eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der phosphorigen Säure.* Die phosphorige S. läßt sich unter Innehaltung gewisser Bedingungen mit *Kaliumpermanganat* quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$3H_3PO_3 + 2KMnO_4 = 3H_3PO_4 + 2MnO_2 + K_2O$$

zu Phosphorsäure oxydieren, wobei der ausfallende Braunstein oder das überschüssige Permanganat jodometrisch bestimmt werden kann. Um die Abscheidung des Braunsteins aus der alkal. Fl. zu befördern, fügt man, wie dies bereits VOLHARD empfohlen hat, etwas Zinksulfat hinzu. — Der Vf. arbeitete wie folgt: Die Lsg. von 0,07—0,32 g phosphoriger S. in 20, bezw. 40 ccm W. wurde in einem ERLENMEYER-Kolben von 250 ccm Inhalt mit 20, bezw. 40 ccm einer 10%igen Lsg. von krystallisiertem Zinkvitriol vermischt. Die Fl. wurde dann mit einer zur vollständigen Oxydation unzureichenden Menge titrierter $KMnO_4$-Lsg. vermischt, bis zur Entfärbung erhitzt und nunmehr wiederholt mit kleinen Mengen des Oxydationsmittels versetzt, bis schließlich die Rotfärbung auch nach 10—15 Min. langem Erhitzen nicht mehr verschwand. Man kann aber auch so verfahren, daß man von vornherein mit einem Überschuß von $KMnO_4$ erhitzt, nach 1—1½ Stdn. abkühlt, mit dem gleichen Volum W. verd., filtriert, den Braunstein gut auswäscht, das Filter mitsamt dem Nd. in den Kolben zurückbringt, mit angesäuerter KJ-Lsg. übergießt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat titriert. Hierbei ist es vorteilhaft, einen Überschuß von Thiosulfat zu nehmen und den letzteren mit Jodlösung zurückzumessen. — An Stelle des Braunsteins kann, wie erwähnt, auch das überschüssige Permanganat im Filtrat jodometrisch bestimmt werden. — Geringe Mengen Schwefelsäure stören die Rk. nicht, dagegen wirken Salzsäure u. Chloride schädlich. Das Verf. giebt, wie aus zahlreichen Beleganalysen hervorgeht, sehr zufriedenstellende Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2914—18. 29/10. [15/10.] Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

A. Bellocq, *Nachweis des Kupfers.* Im Anschluß an seine Mitteilung über den Nachweis von Harnsäure durch Metallsalze (S. 647) weist Vf. darauf hin, daß beim Einfallenlassen eines Tropfens einer $CuSO_4$-Lsg. (0,5 oder 1 g pro 100) in 1 l Trinkwasser, welches mit einem tropfenweisen Zusatz der (l. c.) beschriebenen Zinksalzlsg. bis zur deutlichen Alkalität versetzt war und zum Absetzen des Nd. 4—5 Stdn. gestanden hatte, sich eine flockige Fällung bildet, die zuerst rein weiß, dann schmutzig grau, gelb oder braun wird, je nach der Beschaffenheit des W. Wird der Nd. in einem Porzellanschälchen mit einem kleinen Überschuß von HCl u. dann von NH_3 versetzt, so wird er tiefblau. Auf diese Weise kann man Cu-Salze noch in sehr starker Verdünnung nachweisen. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 363. 15/10.) PROSK.

Ha und **He Cohen**, *Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen in Spiritus Cochleariae.* Nach GADAMER (Arch. der Pharm. **1899**. 107; C. **99**. II. 532) lassen sich in Spir. Cochleariae Ph. G. die flüchtigen schwefelhaltigen Öle durch ammoniakalisches $AgNO_3$ unter B. von Ag_2S zers. und auf diese Weise durch Zurücktitrieren des nicht verbrauchten $AgNO_3$ bestimmen. Nicht anwendbar ist diese Methode für Spiritus Cochleariae Pharm. Nederl. Ed. III, da dieser auch das flüchtige, schwefelhaltige Öl der Meerrettigwurzel enthält, dieses aber durch ammoniakalisches $AgNO_3$ nicht zerlegt wird. Die Bestimmung des S kann hier geschehen durch Kochen mit Bromwasser und Bestimmung der gebildeten H_2SO_4. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 289—91. Oktbr. Ph. Lab. d. Rijks-Univ. Utrecht. Juni.) MUHLERT.

H. Schjerning, *Einige kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïnfällungsmittel.* (Vgl. Z. anal. Ch. **37**. 413; C. **98**. II. 649.) LASZCZYNSKI hat (Z. ges. Brauw. **22**. 123; C. **99**. I. 852) die Richtigkeit des vom Vf. ausgearbeiteten Fällungsganges der Proteïne durch Zinnchlorür, Blei-

Digitized by Google

acetat, Ferriacetat, Uranacetat angezweifelt. Dieser Gang ist aber erst gewählt worden, nachdem das Verhalten der genannten Reagenzien den einzelnen Klassen der Proteïne gegenüber exakt aufgeklärt worden ist.

In der vorliegenden Abhandlung studiert Vf. das Verhalten seiner sechs Proteïnfällungsmittel, die obigen, sowie Quecksilberchlorid und Magnesiumsulfat, gegenüber organischen Stickstoffverbb. von nicht proteïnartiger Natur. Bei Uranacetat wurden die Fällungen mit u. ohne Zusatz von Phosphorsäure vorgenommen, im ersten Falle etwa ausgefälltes NH_3 durch Eindampfen mit MgO verjagt u. dann erst der N nach KJELDAHL bestimmt. Außerdem wurden Brom, Gerbsäure, STUTZER's Reagens und Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel mit geprüft. Vorversuche zeigten, daß STUTZER's Reagens Aminsäuren nur sehr wenig ausfällt, wenn die Fällung in 100 ccm Fl. bei 10 Minuten langem Stehen im Wasserbade bei 50° u. recht häufigem Rühren vorgenommen wird. Geprüft wurde mit Ammoniumacetat, Neurin, Betain-HCl, Guanin, Alloxan, Allantoin, Kreatin, Asparagin, Leucin, Arginin, Harnsäure, Hippursäure, Tyrosin, Piperazin, Coffeïn, Theobromin, Chinin, Morphin, Brucin, Amygdalin, Solanin.

Es fällt Zinnchlorür nur Alloxan, Quecksilberchlorid: Ammonacetat, Piperazin und ein wenig Coffeïn; Bleiacetat: eine geringe Menge Alloxan nebst einer äußerst kleinen Menge Kreatin u. Chinin; Ferriacetat: Alloxan und äußerst kleine Mengen Coffeïn und Chinin; Uranacetat: bloß Piperazin; Magnesiumsulfat: Hippursäure, Coffeïn, ein wenig Theobromin, Chinin, Brucin, Amygdalin und Solanin. Da nun Alloxan und Piperazin wahrscheinlich nur selten zusammen mit den Proteïnstoffen vorkommen, erscheint es unwahrscheinlich, daß die vier Reagenzien Zinnchlorür, Bleiacetat, Ferriacetat und Uranacetat der Regel nach andere Stoffe als die Proteïne ausfällen sollten. Diese vier Reagenzien sind als die zuverlässigsten Proteïnfällungsmittel zu betrachten, wenn es sich darum handelt, gegen Ausfällung stickstoffhaltiger organischer Stoffe nichtproteïnartiger Natur gesichert zu sein. $HgCl_2$ fällt recht bedeutende Mengen NH_3 aus Ammonacetat, was aber vermieden wird, wenn man 1—3 Tropfen einer 10%igen NH_4Cl-Lsg. zugiebt. Liegt die Möglichkeit der Ggw. der durch $MgSO_4$ als ausfällbar bezeichneten Stoffe vor, so werden Albumin II und Denukleïn nicht einzeln bestimmbar, oder man muß die Denukleïnbestimmung durch Fällung mit Barytw. vornehmen (Z. anal. Ch. **34**. 137; C. **95**. II. 325). Bei Ggw. von Phosphorsäure fällt Uranacetat etwas Asparagin, Arginin, viel Piperazin, sehr wenig Brucin. Man wird daher vorsichtigerweise die Phosphorsäure durch wenig Bleiacetat entfernen u. dann im Filtrat die Uranacetatfällung vornehmen oder direkt nach Zugabe von etwas Bleiacetat gleich in derselben Lsg. fällen.

Die Bromfällung kommt ungefähr der Sättigungsfällung mit $MgSO_4$ in saurer Fl. gleich, ohne besonders genau zu sein. Gerbsäure fällt Coffeïn, Chinin, Brucin, Solanin so fein, daß die Ndd. durchs Filter gehen; bei einer gleichzeitigen Proteïnfällung werden sie aber wohl auf dem Filter bleiben. STUTZER's Reagens gleicht dem Ferriacetat, fällt aber bei gewöhnlicher Temperatur und längerem Stehen mehr Stoffe aus, als dieses.

Vf. bespricht nunmehr das Verhalten obiger Reagenzien gegen Proteïn. Bei der Fällungsweise von LASZCZYNSKI durch einstündiges Kochen der Proteïnlsg. bei $1^1/_2$ Atm. Druck u. Filtration des Koagulums geht einmal eine Spaltung des Proteïnmoleküls vor sich, ferner scheiden sich die Albumine minimal oder gar nicht ab. Dieser Methode kann daher eine allgemeine analytische Bedeutung nicht beigelegt werden. Die Bromfällung giebt kein klares Filtrat und fällt gleichzeitig viel Nichtproteïn, ist also ebenfalls zu verwerfen. Durch Gerbsäure werden Albumosen und wirkliche Peptone gar nicht oder nur teilweise gefällt. Sie ist wirklich quantitativ nur wirklichen Albuminen gegenüber. STUTZER's Reagens fällt einerseits auch Aminamidoverbb., dagegen wirkliche Peptone nicht mit quantitativer Genauigkeit.

Digitized by Google

Phosphorwolframsäure fällt zwar alle Proteïne, aber auch eine sehr bedeutende Anzahl nicht proteïnartiger Stickstoffverbb. Nimmt man zur Vermeidung dieser Mitfällung die Fällung in der Wärme vor, so werden die Peptone nicht oder nur teilweise gefällt, möglicherweise ebenso auch Albumosen. Phosphorwolframsäure eignet sich deshalb nicht als quantitatives Fällungsmittel. Enthält die zu fällende Proteïnlsg. verhältnismäfsig grofse Mengen mineralischer Salze leichter Metalle, so wird es nicht möglich sein, eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Proteïngruppen mit einiger Sicherheit vorzunehmen, weil in diesem Falle die sich bildenden Proteïnmetallverbb. sich reziprok mit den Salzen der leichten Metalle umsetzen und ll. Proteïnverbb. der leichten Metalle bilden. Nur die Sättigungsfällung mit $MgSO_4$, die Fällung mit Zinnchlorür u. wahrscheinlich die Fällungen mit STUTZER's Reagens und der Gerbsäure bilden eine Ausnahme hiervon. (Z. anal. Ch. **39**. 545—66. Okt. [Juli.] Kopenhagen. Chem. Lab. Neu-Carlsberg.) WOY.

W. G. A. Indemans, *Kokosfett in Margarine und Butter.* Die Anwesenheit von Kokosfett in der Margarine erschwert die Erkennung desselben, da dasselbe bei seinem hohen Gehalt flüchtiger Fettsäuren zu Irrtümern Veranlassung geben kann. REICHERT-MEISSL'sche Zahl und Refraktometerzahl kombiniert, lassen jedoch Verfälschungen erkennen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	REICHERT-MEISSL'sche Zahl	Refraktometerzahl
Reine Naturbutter	27,13	46,25
Reine Naturbutter mit 20% fremdem Fett	21,51	45,5
Margarine I.	5,87	43,5
Margarine II.	5,16	44,5
Kokosöl	7,60	36,0
Margarine ohne Kokosöl	1,32	54,0

(Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 306—10. Oktober.) MUHLERT.

G. Baumert und **H. Bode**, *Zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln.* (Unter Mitwirkung von **A. Fest**.) Die Bestimmung des Stärkegehaltes in Kartoffeln durch Ermittelung der D. hat nur als technische Qualitätsprobe eine gewisse praktische Bedeutung. Bei exakter Bestimmung wird eine mechanische oder chemische Isolierung des Stärkemehles benutzt, welche bisher aber nicht vollkommen gelingt, oder die Umwandlung der Stärke in Dextrose. Weitere Methoden sind die Polarisation nach WELLER, das Titrierverfahren nach ASBOTH (Repertorium d. anal. Chem. **7**. 299) und die gewichtsanalytische Methode von MAYRHOFER (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 141 u. 429; C. **96**. II. 70; **97**. I. 204.)

Die Versuche der Vff. bezweckten, die Beurteilung der Kartoffeln nach der D. durch eine einfache wahre Stärkegehaltsbestimmung zu ersetzen. Nach verschiedenen Vorverss. verfahren die Vff. nunmehr so, dafs sie 3 g der feinst gemahlenen lufttrockenen Trockensubstanz erst mit 50 ccm k. W. digerieren, dann mit neuen 50 ccm W. $3^1/_2$ Stunde im SOXHLET'schen Dampftopfe annähernd aber nicht über 3 Atm. erhitzen, dann die M. verd., aufkochen, einen aliquoten Teil mit Natronlauge versetzen, unter Zusatz von feinflockigem Asbest durch A. fällen, durch eine Asbestfilterröhre filtrieren, den Nd. in Salzsäure lösen, wieder durch A. fällen, durch das Asbestfilterrohr filtrieren, mit A. und Ä. auswaschen, bei 120—130° trocknen, wägen, veraschen u. den Gewichtsverlust als reine Stärke betrachten. Die erhaltene Menge wird dem Wassergehalte der Kartoffeln und dem der aus ihnen erhaltenen lufttrockenen Substanz entsprechend auf frische Kartoffeln umgerechnet. Durch Verss. mit reiner Stärke wird erwiesen, dafs die bei der Verbrennung verschwindende orga-

Digitized by Google

nische Substanz nur reine Stärke ist. Die Methode giebt gute Übereinstimmung bei Parallelunterss., z. B. bei ein und derselben lufttrockenen Kartoffelsubstanz 62,44, 62,30—62,52% wirkliche Stärke. Vff. wollen die Methode auf demselben Prinzipe noch weiter vereinfachen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1074—79 u. 1111—13. 23/10. u. 30/10. Vers.-Lab. d. Landw. Inst. d. Univ. Halle a. S.) Woy.

D. Holde und **J. Marcusson**, *Die Unterscheidung und chemische Natur von dunklen, pechartigen Rückständen der Destillation von Erdölen, Fetten u. Fettsäuren.* Behufs Ergänzung der früher mitgeteilten Vorverss. zur Unterscheidung pechartig harter, d. i. stark abdestillierter Erdölrückstände von pechartigen Rückständen der Dest. von Fettsäuren, Fetten etc. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7**. 2; C. **1900**. I. 440) sind in vorliegender Abhandlung die Wege näher beschrieben, auf denen die Unterschiede festzustellen sind. Zunächst handelte es sich darum, darzuthun, ob die Säure-, Ester- u. Verseifungszahlen als Maſsstab für den Gehalt an Fettsäuren und Neutralfett geeignet sind. Die untersuchten weichen und mäſsigharten Fettpeche hatten Säurezahlen von 9,2—22,5 u. Verseifungszahlen von 11,5—34 besessen. Sechs harte Peche der Fettdest. (Wollfett-, Stearin- u. Palmöldest.) zeigten dagegen Säurezahlen von nur 0,2—4,0 und Verseifungszahlen von 2,2—7,2. Sehr dickflüssige, weiche u. harte Erdölrückstände verschiedener Herkunft (fünf Proben) hatten Säurezahlen von 0,1—1,2 u. Verseifungszahlen von 1,1—2,6. In dem durch diese Zahlen angezeigten Gehalt der harten Fettpeche an Fettsäuren und Neutralfett boten sich mithin nicht genügend charakteristische Unterschiede gegenüber den Erdölpechen.

Dagegen erwiesen sich die im alkoh.-äth. Auszuge der Fettpeche bestimmten Säure- und Verseifungszahlen, wenn sie nicht auf die Peche selbst, sondern auf die von A. und Ä. befreiten Auszüge berechnet wurden, gegenüber den entsprechend gewonnenen Auszügen der Erdölpeche merklich höher. Diese Auszüge wurden so bereitet, daſs gewogene Pechmengen (20 g) in der vierfachen Menge Ä. gel. oder fein verteilt wurden, und daſs die äth. Lsg. mit absol. A. (3 Tle. Ä. zu 4 Tln. A.), in einigen Fällen mit 96%igem A. (1 Tl. Ä. auf 1 Tl. A.) zur Fällung der gel. Pechteile versetzt wurde. Die freie S. wurde in der Lsg. unter Zusatz einiger Kubikzentimeter 1%ig. alkoh. Alkaliblaulsg. bis zur Rotfärbung titriert. Nach beendeter Titration wurde der A.-Ä. abgedampft und der Rückstand gewogen. Aus dem Rückstand u. der verbrauchten Menge Alkali wurde die Säurezahl berechnet. Der in Bzl. gelöste Rückstand wurde verseift und dann die Verseifungszahl ermittelt. Extrakte von harten Fettpechen ergaben nach diesem Verf. Säurezahlen im Mittel von 1,4—23,5 und Verseifungszahlen 16,7—28,3, Extrakte von Erdölrückständen 0,57—3,0, bezw. 1,1—6,5. Ein Steinkohlenpech ergab, auf den alkoh.-äth. Extrakt berechnet, Säurezahl 0 und Verseifungszahl 4,8.

Weitere stichhaltige Unterscheidungsmerkmale ergaben sich bei Unters. der auf verschiedene Weise erhaltenen Destillate, sowie bei Prüfung der chem. Zus. der Asche. Bei den Fettpechen enthalten die getrennt aufgefangenen ersten Destillate eine groſse Säuremenge; der gleichzeitig stattfindende schnelle Abfall derselben bei der weiter folgenden Dest. ist somit ein weiteres brauchbares Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Erdölpechen. Die Dest. bewerkstelligten die Vff. über freier Flamme. Die bei direkter Erhitzung der harten Fettpeche erhaltenen Destillate bestehen, wie die entsprechenden Destillate aus Erdölpechen, fast ausschlieſslich aus hochsd., zum Teil paraffinartigen KW-stoffen. Die festen Paraffine, welche aus den Destillaten der Fettpeche hergestellt waren, erwiesen sich auch in bezug auf ihre chem. Zus. den entsprechenden Erdölparaffinen vollkommen gleich; die flüssigen KW-stoffe der aus den Fettpechen erhaltenen Crockdestillate bestehen zum erheblichen Teil aus ungesättigten KW-stoffen. — In Essigsäureanhydrid waren die Destillate aller Peche mitunter völlig l. u. schieden sich beim Erkalten der Lsg. wieder aus. Infolge dieses

Digitized by Google

Verhaltens erschien es nicht als lohnend, den Nachweis von höheren AA. durch diese Methode weiter zu verfolgen. Vff. machen dabei darauf aufmerksam, dafs das in reinem Zustande beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unl. Paraffin in Mischung mit flüssigen hochsd. KW-stoffen in diesem Anhydrid beim Kochen in erheblichen Mengen l. ist. — Ferner ist auch in der Wasserdampfdest. ein gutes Mittel gegeben, sehr geringe in den harten Pechen enthaltene, in üblicher Weise nicht nachzuweisende Mengen von Fettsäuren und Estern in angereicherter Form als Fettsäuren in den Destillaten nachzuweisen. Auf 300° erhitzter Dampf gab bei Fettpechen hohe Säurezahlen (hartes Pechgemisch: Destillat I: 14,6, II: 13,7, III: 13,4; weiches Wollpech: Destillat I: 34,8, II: 37,8, III: 7,0), wogegen Erdölrückstände nur Spuren von freier S. gaben.

Rose hatte schon darauf hingewiesen, dafs die Fettpeche infolge ihrer Darst. in kupfernen Blasen Cu enthalten. Vff. können diesen Befund bestätigen. Die Menge der Asche war bei den einzelnen Pechen sehr verschieden (ein Petersburger hartes Stearinpech enthielt nur Spuren, drei Wollpeche 1—1,5% Asche). Die aus hartem Stearinpech erhaltene Spur Asche bestand nur aus CuO, während die geprüfte Asche der Fettpeche aufser Cu noch Fe und Al_2O_3 enthielt. Erdölhartpeche lieferten 0,57 bis 0,17% Asche, die Cu-frei war. Der Nachweis von Cu in der Asche der Destillationsrückstände dürfte also immerhin eine brauchbare Stütze zur Kennzeichnung eines Gehaltes an Fettpech darbieten. Die obigen Metalle scheinen in Form von fettsauren Salzen vorhanden zu sein.

Vff. beabsichtigen die Natur der ursprünglichen in den Fettpechen enthaltenen organischen Bestandteile, die SS. ebenso wie die nicht verseifbaren Anteile der Peche weiter zu untersuchen. Sie führen in vorliegender Arbeit noch an, dafs die D. der Destillate aus Fettpechen, wie D. der Destillate aus Erdölpechen, erheblich unter 1, und zwar je nach der Destillationsstufe u. Herkunft unter oder über 0,9 liegt, wogegen die Destillate aus Steinkohlenpech stets eine über 1 liegende D. aufwiesen.

Die *Peche der Braunkohlenteerdestillation* liefern, ähnlich wie die Mineralölpeche, bei Dest. über freier Flamme Destillate von minimalem Säuregehalt. — Die weichen und harten Peche der Erdöl- und Fettdestillation waren in Bzl. bis auf Spuren l.; erhebliche Mengen verkohlter Teile oder unl. KW-stoffe konnten darin nicht nachgewiesen werden. Die geringen Mengen der in Bzl. unl. Teile von Braunkohlenteergoudrons und Bergteeren, wahrscheinlich von zufälligen Verunreinigungen herrührend, bedürfen noch der Unters. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**. 147—56. 12/10.)

Proskauer.

D. Holde und **M. Stange**, *Die Zähigkeitsbestimmungen von Erdölrückständen auf dem Engler'schen Apparat.* Die Unterss. beschäftigen sich in Anlehnung früherer Unterss. von Holde (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **1895**. Ergänzungsheft I. 1; C. **95**. II. 1097), die über Konsistenzschwankungen dunkler, dickflüssiger Mineralwagenschmieröle und Cylinderöle angestellt waren, mit der Frage, in wie weit ähnliche Schwankungen auch bei den pechartigen Destillationsrückständen von Erdölen und Fetten, z. B. bei 45° C., der zollamtlich vorgeschriebenen Versuchstemperatur, zu beobachten sind. Die in Tabellen wiedergegebenen Resultate zeigen, dafs sich die Einflüsse der Vorbehandlung auf die Zähigkeit der pechartigen Rückstände bei 45° in noch erheblicherem Mafse bemerbar machen würden, wie dies bei der bei 20° bestimmten Konsistenz der dunklen Wagen- und Cylinderöle der Fall war. Dazu kommt noch der aufserordentlich grofse, durch die hohe Zähigkeit der Peche bedingte Einfluſs, den die Füllung des Ausflufsröhrchens auf die beobachtete Ausflufszeit der Peche ausübte. Der Einfluſs dieser Fehlerquelle konnte bei den üblichen Prüfungen des Flüssigkeitsgrades weit leichtflüssigerer Öle nicht in Betracht fallen, weil hier die Ausfüllung des Ausflufsröhrchens durch das dünnere Öl beim Lüften des Stiftes

Digitized by Google

anscheinend geringe Zeit beansprucht. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**. 157—60. 12/10.) PROSKAUER.

Oefele, *Zur Fettbestimmung in der Kotanalyse.* Im Verfolg der Diagnose verschiedener Pankreasleiden als Grundlage rationeller Diabetesbehandlung war besonderes Gewicht auf die Fettverschleuderung in den Fäces zu legen u. hierzu eine möglichst genaue Bestimmung des thatsächlichen Fettgehaltes im Ätherextrakte der Fäces wünschenswert. Die Verseifung des im W. unl. Teiles des Ätherextraktes unter Zugrundelegung einer mittleren Verseifungszahl von 200 gab ganz willkürliche Zahlen, vielmehr waren Umrechnungszahlen von 92—350 nötig, um zwischen der Verseifung und den rein weifs abgeschiedenen, auf einem Asbestfilter gesammelten Fettsäuren Übereinstimmung zu erhalten. Hiernach wäre bei allen Fäcesunterss. eine dreifache Fettbestimmung durch Ätherzahl, durch Wägung u. durch Titrierung angebracht, um Normalfett und freie Fettsäuren zu haben. Angesichts des hierzu nötigen Arbeitsaufwandes bleibt die Reindarst. der Fette mit folgender Wägung auf dem Asbestfilter empfehlenswert. (Pharm. Centr.-H. **41**. 649—51. 25/10. Bad Neuenahr.) WOY.

Technische Chemie.

M. A. T. Weightmann, *Anoden für die elektrolytische Darstellung der Alkalien.* Die Abhandlung enthält eine Kritik der verschiedenen, teils patentierten, teils technisch wirklich verwendeten Anodensorten bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur Darst. der Alkalien durch Elektrolyse von Chloralkalien. Vf. bespricht dann die Gründe, welche die rasche Zerstörung der Kohlenanoden herbeiführen u. die Platinelektroden neuester Konstruktion trotz des hohen Platinpreises empfehlenswerter erscheinen lassen, ohne wesentlich neues zu bringen. (Mon. scient. [4] **14**. II. 766.) RUFF.

Andrew Gray und **James J. Dobbie**, *Über den Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung verschiedener Sorten Glas. Teil II.* (Vgl. Chem. News **77**. 143; C. **98**. I. 979.) Der Ersatz von Natron für Kali in einem Bleiglase erniedrigte den Widerstand eines Glases bei 130° auf $^1/_{180}$ seines Wertes. Während ein Jenenser Bariumaluminiumborkieselsäureglas einen auch bei den höchsten Versuchstemperaturen unmefsbar grofsen Widerstand zeigte, war der Widerstand eines Bariumkaliglases klein, was darauf deutet, dafs nicht der Bariumgehalt allein die geringe Leitfähigkeit des Jenenser Glases bedingt. Anlassen (annealing) des Glases verringert die Leitfähigkeit sehr erheblich. Lagern des Glases scheint den Widerstand nicht zu ändern. Es wurden die Dielektrizitätskonstanten und die Torsionselastizitäten verschiedener Glassorten von bekannter Zus. gemessen. (Proc. Royal Soc. London **67**. 197—207. [21/6.*].) BODLÄNDER.

M. Gary, *Veränderungen von Cementen in bezug auf Abbindezeit.* Für viele Cemente trifft die Ansicht, dafs sie beim Lagern „langsamer" werden, nicht zu. Vf. konnte die von TOMEI gemachte Beobachtung bestätigen, dafs der in der Mitte des Fasses oder Sackes lagernde Cement sich weniger schnell verändert, als die äufseren Schichten, und dafs dicht verschlossener Cement kein „Rascherwerden" zeigt. — Das Verf. zur Bestimmung der Abbindezeit ist noch sehr verbesserungsfähig, und die Bestimmung des erforderlichen Wasserzusatzes mittels des Konsistenzmessers steht auf sehr schwachen Füfsen, wie auch die Zeitbestimmung mit der VICAT'schen Nadel dem subjektiven Empfinden ziemlich weiten Spielraum läfst. Die Veränderungen in der Abbindezeit, welche viele Cemente beim Lagern erleiden, sind zwar erwiesen, doch fehlt es noch an einer befriedigenden Erklärung hierfür. Vf. zeigt an verschiedenen Beispielen, dafs W. auf frischen Cement je nach dessen chemischer Zus. verschiedenartig einwirkt und unter Umständen anormale Erscheinungen hervorruft;

Digitized by Google

auch Wärme beeinflufst die Abbindezeiten von Portlandcementen ganz erheblich. Schliefslich teilt Vf. noch einen unaufgeklärt gebliebenen Fall von Abweichungen in der Bindezeit eines und desselben Cementes an verschiedenen Orten mit. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**. 160—69. 12/10.) PROSKAUER.

Paul Rohland, *Über einige Hydratationsreaktionen.* Nachdem der Vf. schon früher (Z. anorg. Ch. **21**. 28; C. **99**. II. 174) gezeigt hat, dafs eine Anzahl von Körpern die Eigenschaft besitzt, die *Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumoxyds* beschleunigend oder verzögernd zu beeinflussen, fand er neuerdings, dafs dieselben Verbb. bei geringfügigem Zusatz auch im *Portlandcement* die gleiche Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit ausüben. Der Vf. sieht hierin einen Beweis dafür, dafs in beträchtlichem Mafse nicht gebundenes Calciumoxyd im nicht hydratisierten Portlandcement enthalten ist.

Die *Hydratation des Gipses* wird von den katalytisch wirkenden Verbb. anders beeinflufst, als diejenige des Calciumoxyds. Dieses Verhalten wird durch folgende Tabelle dargestellt, in welcher ein nach rechts gerichteter Pfeil die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, ein nach links gerichteter Pfeil die verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes, eine Null seine Wirkungslosigkeit andeutet:

	Calciumoxyd	Portland-cement	Calcium-sulfat
$NaCl$	0	0	→
$LiCl$	0	0	
$CaCl_2$	→	→	0
$AlCl_3$	→	→	→
$K_2Cr_2O_7$, $CaCrO_4$	←	←	→
$B(OH)_3$, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	←	←	←
Na_2CO_3	→	→	←
K_2SO_4	←	←	→

In quantitative Beziehung besteht eine angenäherte Proportionalität zwischen der Konzentration der verwendeten Lsg., bezw. der Menge des zugesetzten Stoffes und seiner Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Aufserdem ist erkennbar, dafs in den Fällen, in welchen die Reaktionsgeschwindigkeit einen hohen Wert besitzt, der zugesetzte Stoff, möge er beschleunigend oder verzögernd wirken, eine gröfsere Wirkung erzielt, als in denen, in welchen die Hydratationszeit grofs ist. Endlich erweist sich bei geringen u. mittleren Zusätzen von katalytischer Substanz die Beeinflussung relativ gröfser als bei grofsem Zusatz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2831—33. 29/10. [1/10.].) PRAGER.

Bibliographie.

Arnold, C., Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich und anderer Pharmakopöen. 10., verbesserte und ergänzte Auflage. Hamburg 1900. 8. XII u. 606 SS. Leinenband. Mark 7.

Bakhuis-Roozeboom, H. W., Die Bedeutung der Phasenlehre. Leipzig 1900. gr. 8. 29 SS. mit 6 Abbildungen. Mark 0,80.

Blanchet, A., Essai sur l'histoire du Papier et sa fabrication. Paris 1900. gr. in-8. IV et 177 pg. av. gravures.

Digitized by Google

Borchers, W., Die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Weltausstellung in Paris, 1900. (Vermehrte und verbesserte Ausgabe des in der „Zeitschrift für Elektrochemie" erschienenen Berichtes.) (In ca. 5 Lieferungen.) Halle 1900. 8 mit Tafeln u. Abbildungen. — Liefg. 1. Jede Liefg. Mark 2,40.

Clautriau, G., La Chimie dans la vie quotidienne. Bruxelles 1899. 8. 23 pg. Mark 0,70.

Fischer, F., Handbuch der chemischen Technologie. 4. Auflage (15. umgearbeitete Auflage von R. v. WAGNER's Handbuch der chemischen Technologie.) (2 Bände.) Band I: Unorganischer Teil. Leipzig 1900. gr. 8. VII u. 787 SS. mit 697 Abbildungen. Mark 12.

Fresenius, C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6., stark vermehrte und verbesserte Auflage. Band I. 4. unveränderter Abdruck. Braunschweig 1900. gr. 8. XVIII u. 668 SS. mit Holzschnitten. Mark 12.

Fürer, F. A., Salzbergbau und Salinenkunde (Neubearbeitung des Grundrisses der Salinenkunde von B. KERL.) Braunschweig 1900. gr. 8. XX u. 1124 SS. mit 2 Karten und 37 Abbildungen. Mark 36.

Garçon, J., Histoire de la Chimie en France. Découvertes et préparations, propriétés et applications: essai de tableaux résumés. Paris 1900. gr. in-8. 90 et 23 pg.

Handbuch der Elektrotechnik. Unter Mitwirkung von EBERT, TEICHMÜLLER u. a. herausgegeben von **C. Heinke**. Band I. Abteilung 3: **Ebert, H.**, Theorie des Elektromagnetismus. Leipzig 1900. gr. 8 mit 17 Abbildungen. Mark 4,50.

— Dasselbe. Band III. Abteilung 1: **Kollert, J.**, Die galvanischen und thermoelektrischen Stromquellen. Leipzig 1900. gr. 8. IV und 56 SS. mit 35 Abbildungen. Mark 3.

Hollard, A., La théorie des Ions et l'Electrolyse. Paris 1900. 8. 165 pg. av. 19 tableaux et 11 figures. Mark 4,50.

Huysse, A. C., Atlas zum Gebrauch bei der mikrochemischen Analyse. (2 Teile.) Teil I: Anorganischer Teil. Leiden 1900. gr. 8. 27 Farbendrucktafeln. kart. Mark 9.

Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie. (5 Bände.) Band I: Geschichte der Spektroskopie; Beschreibung und Theorie der Apparate. Leipzig 1900. gr. 8. XXIV u. 784 SS. mit 251 Holzschnitten. Mark 40.

Krüger, R., Die Kondensation der permanenten Gase. Stralsund 1900. 4. 28 SS.

Lunge, G., Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- u. Ammoniakfabrikation. 3., umgearbeitete Auflage. Berlin 1900. 8. XVII und 291 SS. mit 18 Abbildungen. Lederband. Mark 7.

Massot, W., Kurze Anleitung zur Appreturanalyse. Berlin 1900. 8. III u. 95 SS. mit 1 Tafel u. 2 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,60.

Ost, H., Lehrbuch der chemischen Technologie. Mit einem Schlußabschnitt „Metallurgie" von F. KOLBECK. 4., umgearbeitete Auflage des bisherigen „Lehrbuches der technischen Chemie". Hannover 1900. gr. 8. VIII u. 723 SS. mit 8 Tafeln u. 239 Abbildungen. Mark 13.

Passon, M., Das Thomasmehl, seine Chemie und Geschichte. Neudamm 1900. 8. 71 SS. Mark 1,50.

Paterson, D., Science of Colourmixing. Manual for Dyers, Calico Printers, Colour Chemists. London 1900. 8. 148 pg. with 5 coloured plates, 41 illustrations and 11 dyed specimens. cloth. Mark 7,60.

Pictet, A., Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. In deutscher Bearbeitung von **R. Wolffenstein**. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin 1900. 8. VIII u. 444 SS. Leinenband. Mark 9.

Pietsch, M., und **Fuchs, A.**, Katechismus der Drogenkunde. 2., vollständig neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1900. 8. VIII u. 238 SS. Leinenband. Mark 3.

Digitized by Google

Rideal, S., Glue and Glue Testing. London 1900. roy. 8. 152 pg. with 14 engravings. cloth. Mark 10,80.

Rinne, F., Das Mikroskop im chemischen Laboratorium. Elementare Anleitung zu einfachen krystallographisch-optischen Untersuchungen. Hannover 1900. Lex. 8. 74 SS. mit 202 Holzschnitten. Leinenband. Mark 4.

Schmerber, H., Recherches sur l'emploi des Explosives en présence du Grisou dans les principaux pays miniers de l'Europe. Aves préface par E. SARRAU. Paris 1900. 8. av. 83 figures. Mark 6,50.

Shenstone, W. A., Elements of inorganic Chemistry. London 1900. 8. 518 pg. with figures. cloth. Mark 4,80.

Toula, F., Lehrbuch der Geologie. Ein Leitfaden für Studierende. 2 Bände. Text und Atlas). Wien 1900. gr. 8. X und 412 SS. mit 367 Abbildungen u. Atlas von 30 Tafeln und 2 geologischen Karten. Mark 12.

Vogel, H. W., Photographie. Ein kurzes Lehrbuch für Fachmänner u. Liebhaber. bearbeitet von **E. Vogel**. (Erweiterte Sonderausgabe des Artikels „Photographie" in MUSPRATT's Chemie.) Braunschweig 1900. 8. IX u. 211 SS. mit 2 Tafeln u. 63 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.

Waals, J. D. van der, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 2. Auflage. Teil II: Binäre Gemische. Leipzig 1900. gr. 8. VII u. 192 SS. mit 23 Figuren.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1899—1900. 190 u. 199 SS. mit 2 Tafeln u. 23 Figuren. Mark 9.

Zeisel, S., Die Chemie in der Landwirtschaft. Wien 1899. 8. 14 SS.

Neue Patente.*)

Kl. 6 d. Nr. 114481 vom 3/8. 99. [5/11. 1900].

Emil Barbet, Paris, *Verfahren zur Herstellung aromatischen Branntweins aus vergorenen Würzen.* Die aus möglichst reinem Zucker, auch Stärkezucker, hergestellten Würzen werden nach Zusatz organischer SS. (am zweckmäfsigsten in Form von Fruchtweinen, Äpfel- oder Beerenweinen oder getrockneten Rosinen, Feigen, frischen oder getrockneten Äpfeln oder deren Säften) unter Verwendung von Hefen, die eine grofse Lebenskraft in den sauren Würzen besitzen, vergoren, worauf die vergorene und daher kohlensäurehaltige Würze vor deren Dest. auf Pasteurisierungstemperatur (etwa 60°) in geschlossenen Gefäfsen unter Druck gebracht werden, wobei zweckmäfsig Gärungskohlensäure aus einer ebensolchen gärenden Würze in die heifse Würze eingeleitet wird, welche einen Teil des sie begleitenden Parfums in der Würze zurückläfst. Der Autoklav, in welchem diese Sättigung und Erhitzung unter Druck vorgenommen wird, besitzt ein bei 1 kg Druck abblasendes Sicherheitsventil, u. wird das aus demselben austretende Gas in einen Kondensator geleitet, woselbst die alkoh., äth. und parfumierten Dämpfe kondensiert werden. Diese sehr kostbare Fl. wird dem aus der pasteurisierten und mit Kohlensäure imprägnierten Würze in einer gewöhnlichen Destillierblase abgetriebenen A. zugesetzt. Durch natürliche oder künstliche Alterung kann der gewonnene Branntwein noch bedeutend verbessert werden.

Kl. 12 o. Nr. 115169 vom 18/7. 99. [7/11. 1900].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Hydrocyancarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid.* Bei der Darst. des Hydrocyancarbodiphenylimids durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Thiocarbanilid mit Cyanquecksilber (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2155; C. **81**. 53) entsteht nach der Gleichung:

$$(C_6H_5NH)_2CS + Hg(CN)_2 = (C_6H_5NH)(C_6H_5N:)C\cdot CN + HgS + HCN$$

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

freie Blausäure. Dies wird vermieden bei der Darst. des Hydrocyancarbodiphenylimids durch Einw. von basischem Bleicyanid auf das Thiocarbanilid, wobei an Stelle des basischen Bleicyanids Bleioxyd oder basische Bleisalze, z. B. Bleiweifs, bei Ggw. eines Alkalicyanids angewendet werden können. Das neue Verf. beruht darauf, dafs Carbodiphenylimid in alkoh. Lsg. bei Zugabe einer wss. Cyankaliumlsg. sofort in Hydrocyancarbodiphenylimid übergeht, die Blausäure also in schwach alkal. Lsg. wesentlich schneller in Rk. tritt, als in Form freier Säure.

Kl. 12 o. Nr. 115251 vom 14/7. 99. [7/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 99469 vom 23/2. 98.; C. **99**. I. 238.)

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dimethyläthylcarbinolchloral.* Das gemäfs dem Hauptpatent aus molekularen Mengen Chloral und Amylenhydrat entstehende *Dimethyläthylcarbinolchloral* läfst sich durch Kondensation molekularer Mengen *Chloralhydrat* und *Amylenhydrat* gemäfs der Gleichung:

$$Cl_3 \cdot C \cdot CH(OH)_2 + C_2H_5C(CH_3)_2OH = Cl_3 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C(CH_3)_2(C_2H_5) + H_2O$$

darstellen. Die Kondensation wird durch mehrstündiges Erwärmen auf 60° bewirkt. Es wird so ein reineres Prod. erzielt, als nach dem Verf. des Hauptpatents.

Kl. 12 o. Nr. 115334 vom 8/6. 99. [6/11. 1900].

Auguste Béhal, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Estern und Amiden der Ameisensäure.* Die gemäfs Patentschrift 113165 (vgl. S. 750) darstellbaren gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen SS. geben mit Alkoholen u. mit Ammoniak oder dessen Substitutionsprodd. die entsprechenden Derivate der Ameisensäure unter Rückbildung der mit der Ameisensäure verbundenen aliphatischen S. Aus *Ameisenessigsäureanhydrid* und *Caprylalkohol* entsteht *Caprylformiat (Ameisensäureoktylester)*, aromatisch riechende Fl., Kp. 185—186° ohne merkliche Veränderung, D^0. 0,884.

Die Patentschrift beschreibt noch die Darst. folgender Verbb.: *Benzylformiat*, aus Ameisenessigsäureanhydrid und Benzylalkohol, angenehm riechende Fl., Kp. 200 bis 203°, D^0. 1,102, D^{23}. 1,081.

Ameisensäureester des Zimmtalkohols, aus Ameisenessigsäureanhydrid u. Zimmtalkohol in der Kälte, angenehm riechende Fl., erstarrt in der Kältemischung, F. 0°, Kp. 250—254° ohne Zers., D^0. 1,086.

Terpindiformiat, aus Terpin, sirupöse Fl., Kp_{40}. 176—177°, D^{27}. 1,067.

Caryophyllenformiat, aus Caryophyllenalkohol, Kp_{27}. 167—170°, D^0. 1,0266.

Santalylformiat, aus Santalol, Kp_{27}. 175—178°, D^0. 1,0180. Ebenso lassen sich die *Ameisensäureester* des *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Butyl-*, *Isopropyl-*, *Isobutyl-*, *Isoamyl-*, *Hexylalkohols* darstellen. Aus *Glykol* entsteht *Glykoldiformiat*, aus Phenylglykol je nach den Mengenverhältnissen das *Phenylglykolmono-* oder *-diformiat*.

Formamid, aus der Lsg. des gemischten Anhydrids in Ä. durch Einleiten von Ammoniak, ist entgegen den Litteraturangaben in Ä. swl.; F. 4°, Kp_{22}. 122°.

Methylformanilid, aus Ameisenessigsäureanhydrid und Methylanilin, F. 8°; swl. in W., sll. in A.; D^0. 1,107.

Formyl-p-äthoxyanilid, aus p-Äthoxyanilin, F. 68,5°, in A. sll., in h. W. l.

o-Oxyformanilid, aus o-Amidophenol, F. 129°, in h. Bzl. swl., l. in A. und Alkalien.

Methenylphenylenamidin, F. 167°, aus o-Phenylendiamin.

Formylharnstoff, aus Harnstoff.

Formylphenylhydrazin, aus Phenylhydrazin und Ameisenvaleriansäure.

Kl. 12 q. Nr. 114975 vom 17/12. 99. [30/10. 1900].

F. Raschig, Ludwigshafen, *Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol.* Aus dem Gemisch der drei isomeren Kresole läfst sich das o-Kresol durch fraktionierte Dest. abscheiden, während die beiden zurückbleibenden m- u. p-Kresole (60 u. 40%)

Digitized by Google

bei 200° sieden und auf diese Weise nicht getrennt werden können. Sulfuriert man aber das Gemisch und behandelt die erhaltenen Sulfosäuren mit Wasserdampf bei 125—130°, so spaltet die m-Kresolsulfosäure glatt die Sulfogruppe ab, und m-Kresol dest. mit dem Wasserdampf über, während die p-Kresolsulfosäure unverändert bleibt. Steigert man aber nach dem Abtreiben des gesamten m-Kresols die Temperatur auf 140—160°, so spaltet sich auch die p-Kresolsulfosäure, und man erhält das p-Kresol frei von m-Kresol.

Kl. 21 b. Nr. 114487 vom 12/11. 99. [5/11. 1900].

William Stepney Rawson, Westminster, *Galvanische Batterie mit innerer Heizung.* Das Elementgefäfs dieser mit geschmolzenem Elektrolyten arbeitenden Batterie besteht aus strengflüssigem, Elektrizität und Wärme schlecht leitendem Material (Magnesiasteinen u. dgl.); in dieses Gefäfs ist eine poröse Magnesiazelle eingebaut, welche das geschmolzene Salz aufnimmt, und welche in bekannter Weise von der geschmolzenen Metallmasse, vorzugsweise geschmolzenem Blei, umgeben ist, während ein in diese Zelle hineinragendes, perforiertes Rohr den zur Regeneration des Salzes dienenden Sauerstoff, bezw. Luft zuführt. Die Beheizung des Elements geschieht nun dadurch, dafs in den das flüssige Metall aufnehmenden Teil des Elementgefäfses Stichflammen eines verbrennenden Kohlenwasserstoffluftgemenges hineingeführt werden, welche das Metall und damit auch das Salz in der inneren Magnesiazelle erhitzen und geschmolzen erhalten, so dafs bei Schlufs des Stromkreises die Stromerzeugung sofort beginnt.

Kl. 21 b. Nr. 114740 vom 10/8. 99. [5/11. 1900].

Carl Kaiser, Heidelberg, *Galvanisches Element.* In diesem zweizelligen Primärelement werden, unter Verwendung von Eisenoxydhydrat (gel. in Eisenchlorid) als Depolarisator und einer Elektrode aus Kohle oder Braunstein in der einen Zelle, feste, flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst, absorbiert oder suspendiert sind, in der anderen Zelle langsam oxydiert, was durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in die depolarisierende Fl. unterstützt wird.

Kl. 22 a. Nr. 114810 vom 30/8. 98. [30/10. 1900].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mit Hilfe des o-Chlor-p-nitranilins.* Die in der Patentschrift 112281 (vgl. S. 698) beschriebenen Azoderivate des o-Chlor-p-nitranilins gehen bei gelinder Reduktion (z. B. mittels Schwefelalkalien) in wertvolle amidierte Farbstoffe über, in denen die durch die Ggw. des Chloratoms hervorgerufenen besonderen Eigenschaften der ursprünglichen Farbstoffe — blaustichige Nüance und gute Waschechtheit — erhalten sind.

Kl. 22 a. Nr. 114976 vom 21/3. 99. [2/11. 1900].

(Zus.-Pat. zu Nr. 91 855 vom 24/7. 91.; vgl. C. **97**. II. 159.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Dis-, bezw. Trisazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.* Gemäfs dem Verf. des Hanptpatents werden noch folgende Kombinationen mit der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in Mittelstellung hergestellt, und zwar bedeutet a) dafs das Amin in die Amidoseite; b) dafs es in die Phenolseite der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure eingeführt ist:

1. a) Anilin, b) Naphtionsäure. 2. a) o-Nitranilin, b) Sulfanilsäure. 3. a) o-Nitranilin, b) Naphtionsäure. 4. a) Anilin, b) o-Nitranilin. 5. a) Sulfanilsäure, b) o-Nitranilin. 6. a) o-Nitranilinsulfosäure, b) Anilin. 7. a) o-Nitranilinsulfosäure, b) o-Toluidin. 8. a) o-Nitranilinsulfosäure, b) p-Toluidin. 9. a) o-Nitranilinsulfosäure, b) Xylidin. 10. a) o-Nitranilinsulfosäure, b) p-Nitranilin. 11. a) o-Nitranilinsulfosäure, b) α-Naphtylamin. 12. a) Sulfanilsäure, b) Amidoazobenzol. 13. a) Sulfanilsäure, b) β-Naphtylamin. Die Farbstoffe färben Wolle blauschwarz bis grünschwarz. Am blaustichigsten

Digitized by Google

färbt Nr. 2, am grünstichigsten Nr. 4, dazwischen liegen die übrigen in folgender Reihenfolge von blau nach grün: 6, 7, 8, 9, 10, 13, 3, 11, 1, 12, 5.

Kl. 22a. Nr. 115990 vom 13/9. 96. [30/10. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 102160 vom 29/5. 96.; vgl. C. **99**. I. 1232.)

Levinstein lim., Crumpsall Vale Chemical Works, Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure.* Die Darstellung der neuen Farbstoffe geschieht in der Weise, dafs der aus der einseitig diazotierten α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure erhältliche Amidoazofarbstoff entweder weiter diazotiert oder gemäfs dem Verf. des Pat. 64398 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 885; C. **92**. II. 1086) weiter tetrazotiert u. je nachdem mit einem oder mit zwei Molekülen m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder Resorcin kombiniert wird. Die danach erhaltenen Disazo-, bezw. Trisazofarbstoffe färben nicht nur Wolle im neutralen Bade, sondern auch ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade tiefschwarz. Gegenüber den Farbstoffen der Patente 57857 u. 64398 und dem englischen Patente 3301/94 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 815 u. C. **91**. II. 856), die in erster Linie als Baumwollfarbstoffe in Betracht kommen, besitzen sie demnach den neuen technischen Effekt, vorzüglich zum Einbadfärben gemischter Gewebe verwendbar zu sein, und im Vergleiche zu den in der englischen Patentschrift 19743/92 beschriebenen Kombinationen sind diese Farbstoffe dadurch ausgezeichnet, dafs sie bedeutend farbstärker und beträchtlich löslicher sind, sowie dafs sie in grünstichigerem Schwarz auffärben.

Kl. 22b. Nr. 114262 vom 22/8. 99. [19/10. 1900].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten aus Monoamidoanthrachinonmonosulfosäuren.* Werden die aus den *α-* und *β-Nitroanthrachinonmonosulfosäuren* (Claus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1514) durch Reduktion mit Schwefelalkalien erhaltenen *α-* u. *β-Amidoanthrachinonmonosulfosäuren* gemäfs dem Verf. der Patentschr. 114840 (vgl. S. 1092) mit Halogen, z. B. in wss. Lösung, behandelt, so findet, ohne Eliminierung der Sulfogruppe, die Überführung in die Halogenderivate statt, wodurch sich das Verf. von dem der genannten Patentschrift unterscheidet.

Brom-α-amidoanthrachinonsulfosäure, hellrotes Pulver, ll. in W. mit gelbroter Farbe, Lsg. durch Natronlauge nicht verändert; wl. in A. mit rötlich gelber Farbe, unl. in Bzl.; giebt mit Schwefelsäure von 66° B. rötlich gelbe Lsg.

Brom-β-amidoanthrachinonsulfosäure, zinnoberrotes Pulver, sonst im wesentlichen wie vorstehend.

Chlor-β-amidoanthrachinonsulfosäure, braunrotes Pulver, in W. mit Orangefarbe ll., Farbe durch Natronlauge kaum verändert; wl. in A. mit Orangefarbe; unl. in Bzl., giebt mit Schwefelsäure von 66° B. gelbe Lsg.

Chlor-α-amidoanthrachinonsulfosäure, rotbraunes Pulver, in W. kirschrot l., Natronlauge fällt wss. Lsg. kirschrot; in A. orangegelb wl., in Bzl. unl. Konz. Schwefelsäure giebt gelbe Lösung.

Kl. 22d. Nr. 115003 vom 18/3. 98. [2/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 108496 vom 25/3. 97. [vgl. C. **1900**. I. 1183.].)

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktien-Gesellschaft, Coblenz, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, substantiven Baumwollfarbstoffs.* An Stelle des blauen Kondensationsproduktes aus Sulfanilsäure und p-Amidophenol, welches gemäfs dem Pat. 104105 (vergl. C. **99**. II. 923) dargestellt und gemäfs dem Hauptpatent der Schwefelalkalischmelze unterworfen wird, wird nach diesem Zus.-Pat. das blauschwarze Kondensationsprod., welches gemäfs Pat. 109736 (vergl. C. **1900**. II. 299) aus Sulfanilsäure u. p-Amidophenol bei 250° erhalten wird, mit Schwefel u. Natronlauge (33%ig.) erhitzt. Der in Form einer schwarzen, brüchigen M. erhaltene neue Farbstoff löst sich in W. mit schwarzer Farbe, ferner l. in wss. Lsgg. von Alkali-

Digitized by Google

carbonaten, Ätz- u. Schwefelalkalien. In SS. unl. Seine alkal. Lgg. nehmen leicht O aus der Luft auf, wobei leicht Ausfällung stattfindet. Pflanzenfasern werden im Kochsalzbade und in der Schwefelalkalilsg. des Farbstoffs schwarz gefärbt, wobei die Färbung durch Behandlung der Faser mit Bichromat und S. intensiver gemacht werden kann.

Kl. 22i. Nr. 114978 vom 3/8. 98. [2/11. 1900].

Brueder & Co., Arches, Vosges (Frankreich), *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim aus Stärke.* Stärke wird mit Alkalihypochloritlsg. in der Kälte behandelt; hierbei tritt unter Erwärmen Oxydation ein. Die aus der Stärke entstandene M. setzt sich zu Boden, die überstehende alkalichloridhaltige Fl. wird abgestofsen u. die M. bei 50—100° C. getrocknet, die dann schwache alkal. Rk. zeigt. Da die Handelsstärke immer etwas SO_2 enthält, so wird letztere vor der Behandlung der Stärke mit Hypochlorit durch Natriumsuperoxyd in H_2SO_4 übergeführt, da sie sonst aus dem Hypochlorit auf die M. schädlich einwirkendes Chlor frei machen würde. Die M. kann in Lsg. wie Leim gebracht u. als Klebmittel benutzt werden. Je leichter l. sie sein soll, desto konzentrierter mufs die zu ihrer Bereitung dienende Hypochloritlsg. sein. Ist die M. zur Appretur gefärbter Webstoffe bestimmt, so wird sie durch einen geringen Zusatz von Essigsäure neutralisiert.

Kl. 23e. Nr. 114819 vom 9/7. 99. [30/10. 1900].

Curt Röhr u. Ferd. Haupt, Altona, *Verfahren zur Herstellung von Seifen für die Papierleimung.* Harz, Öl, Fett, Blut oder Seetang werden in eingedickter Natron- oder Sulfatzellstoffablauge unter Kochen aufgelöst und ergeben einen Papierleim, welcher infolge seiner Eigenschaft, in wassergelöster Form mit sauren Körpern sehr gelatinöse Niederschläge zu geben, grofse Mengen Füllstoffe und Fasern, die bisher bei der Papierfabrikation verloren gehen, im Papier zurückhält u. dem Papier einen Klang und Griff oder eine Dehnbarkeit und Wasserdichtigkeit giebt, wie sie bisher mit dem besten Papierleim kaum zu erreichen sein sollen. Aufserdem kann dem neuen Papierleim ein Zusatz von Harzleim zur Erzielung hellerer Leime für bessere Papiersorten gegeben werden, welcher Zweck auch durch Beigabe von Alkalien zu den Zellstoffablaugen erreicht werden kann, da diese hierdurch befähigt werden, gröfsere Mengen Öl, Fett, Harz, Blut oder Seetang aufzunehmen oder zu verseifen.

Kl. 26a. Nr. 114425 vom 2/7. 98. [5/11. 1900].

Compagnie Internationale Des Procédés Adolphe Seigle, Paris, *Verfahren zur Erzeugung von Ölgas unter Verwendung der dabei entstehenden Nebenprodukte zur Beheizung der Retorten.* Die zur Ölgaserzeugung dienenden Retorten werden ohne Zuhilfenahme irgend welchen anderen Brennstoffes durch ein in Form eines Sprühregens eingespritztes u. verbrennendes Gemisch der Öle der Destillationsnebenprodd. mit Wasserdampf befeuert.

Kl. 53i. Nr. 115958 vom 3/11. 97. [6/11. 1900].

„Nutricia", Gesellschaft für Herstellung von Kindermilch nach Prof. Dr. Backhaus, Opdenhoff & Co., Berlin, *Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Caseïnverbindungen mittels citronensaurer Salze.* Aus vom Fett durch Zentrifugieren befreiter Milch gefälltes, gewaschenes u. auf etwa 50% Trockensubstanz abgepreftes Caseïn wird mit schwach alkal. Trinatriumcitrat oder mit neutralem Trinatriumcitrat und Natriumbicarbonat oder mit neutralem Trinatriumcitrat und Trinatriumphosphat fein zerrieben, worauf die M. bei niederer Temperatur getrocknet u. dann zermahlen wird. Es wird so ein l., im Geschmack nicht nachteilig verändertes Dauerpräparat aus Caseïn erhalten.

Schlufs der Redaktion: den 5. November 1900.

Digitized by Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 12. November 1900.

8i. G. 12955. **Baumwolle**, Verfahren zur Erzeugung seidenartigen Glanzes auf unversponnener —. F. Gros & Bourcart, Remiremot, Vogesen. 9/12. 98.

12p. B. 21996. **Bromeiweisskörper**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 21995. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M. 21/1. 98.

12q. F. 13009. **p-Chlor-o-amido-o-phenolsulfosäure**, Verfahren zur Darstellung der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 13/6. 1900.

18b. R. 14241. **Titan-Eisen-Legierungen**, Verfahren zur Herstellung von —. Auguste Jacques Rossi, James Mac Naughton und Walter Dumaux Edmonds, New York. 1/5. 1900.

18b. Sch. 15060. **Flusseisen**, Verfahren der Kohlung und Desoxydation von —; Zus. z. Patent 104905. F. Schotte, Berlin. 2/8. 99.

22b. H. 22981. **Farbstoffe für Wolle und Seide**, Verfahren zur Darstellung von —. Louis Haas, Paris und The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited, London. 17/10. 99.

29b. B 27508. **Cellulose**, Verfahren zur Überführung der — in eine in Kupferoxydammoniak besonders leicht lösliche Form; Zus. z. Anm. B. 24715. Dr. Emil Bronnert, Mülhausen i. Els. Dr. Max Fremery u. Johann Urban, Oberbruch Reg.-Bez. Aachen. 10/5. 1900.

Klasse: 15. November 1900.

12i. H. 23944. **Salzsäure**, Verfahren zur Gewinnung von chemisch reiner —. Firma E. de Haën, List vor Hannover. 26/4. 1900.

12k. B. 24924. **Melassesentzuckerung**, Verfahren zur Verarbeitung der braunen Abfallaugen der — und ähnlicher, organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Abfälle. Dr. Eduard Besemfelder, Charlottenburg. 10/6. 99.

22d. F. 13281. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen blauen —; Zus. z. Pat. 112899. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/5. 99.

22d. L. 13382. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung direkt färbender brauner bis schwarzbrauner —. Lepetit, Dollfus & Gausser, Mailand. 6/7. 99.

29b. B. 27584. **Cellulose**, Verfahren zur Herstellung von hochprozentigen Lösungen von — in konzentrierter Chlorzinklösung; Zus. z. Anm. B. 25282. Dr. Emil Bronnert, Mülhausen i. Els. 14/5. 1900.

53g. I. 5575. **Futtermittel**, Verfahren zur Herstellung eiweissreicher — unter Verwendung von Blut. Dr. Adolf Jolles, Wien. 31/1. 1900.

53i. D. 10222. **Fleisch**, Verfahren zur Verarbeitung von —, Fischen u. dgl. auf Eiweissstoffe und Extrakt. Dr. Deycke, Konstantinopel. 7/11. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

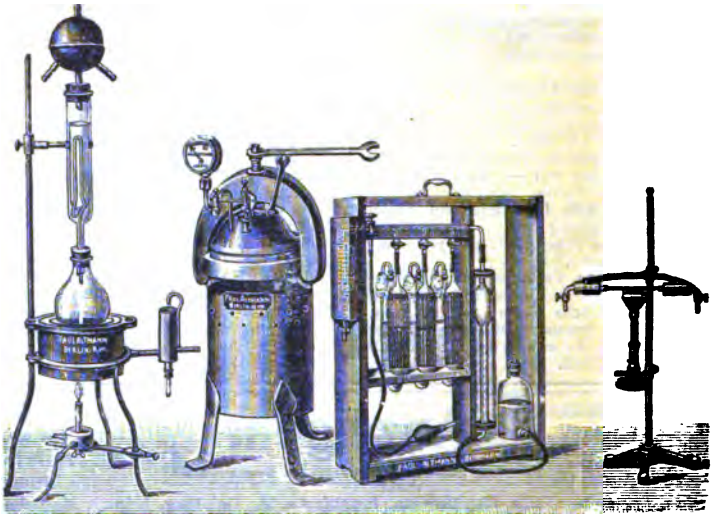
Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patente Gegr. 1878
BERLIN N.W.
A. Kuhnt & R. Deissler
Gebrauchsmuster

Die Herren **Masson u. Tillière,** Inhaber der **D. R.-P. 95 642** und **Zusatz 98 680,** betreffend

„Darstellung von Borax"

wünschen mit Interessenten für die Verwertung der Patente in Unterhandlung zu treten. Gefl. Anfragen an **C. Kesseler, Patentbureau, Berlin NW. 7,** Dorotheenstr. 32.

Billig zu verkaufen, neueste Auflage:
I Chem. Berichte 1898—1900, I Brehm's Tierleben, I Doré's Prachtbibel, I Meyer's Lexikon, I Lueger's Lexikon der ges. Technik. Sowie eine Anzahl anderer wertvoller Bücher.
Anfragen unter Ke 4558 an **Rudolf Mosse, Elberfeld.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch
der
wissenschaftlich bedeutenden Chemiker
herausgegeben von
Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 22. 8.1145—1168.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Anorganische Chemie. Julien Drugman und William Ramsay, Spezifische Gewichte der Halogene, des Sauerstoffs und des Stickstoffs bei ihren Siedepunkten 1145. — A. C. Christomanos, Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen 1145. — F. Fittica, Vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen 1146. — C. R. Gyzander, Zu Fittica's Umwandlungen 1146. — Gustave Le Bon, Veränderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente etc. 1146. — H. M. Dawson u. J. Mac Crae, Die Natur der Metallammoniakverbb. in wässeriger Lösung 1146. — Fonzes-Diacon, Über Kobaltselenide 1147. — O. Ducru, Über die ammoniakalischen Nickelarseniate 1147. — Marco Soave, Angebliche Flüchtigkeit des Kalomels etc. 1147. — Andrea Archetti, Einwirkung von Natriumhyposulfit auf korrosives Sublimat 1148. — W. Roberts-Austen, Über die Diffusion von Gold in festem Blei 1148. — W. Roberts-Austen und T. Kirke Rose, Gewisse Eigenschaften von Legierungen der Goldkupferreihe 1148. — Leopold Brizard, Unterss. über die Nitrosoverbb. des Rutheniums etc. 1149.

Organische Chemie. L. Vanino, Einwirkung von Formaldehydlösung auf Calciumcarbid 1150. — Berthelot, Zersetzung der Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien etc. 1150. — Marcel Delépine, Acetale einwertiger Alkohole 1150. — Joseph C. Christensen, Die Siedepunkte von Gemischen von Chloral und Wasser 1150. — L. J. Simon, Stereochemie des Stickstoffs etc. 1150. — Ferdinand G. Wiechmann, Einfluss der Temperatur etc. 1151. — Leo Vignon, Cellulose etc. 1151. — Kendall Colin Browning, Ferrocyanwasserstoffsäure 1151. — H. Steudel, Konstitution des Thymins 1152. — Daniel Tombeck, Unterss. über die Verbb. von Metallsalzen mit einigen aromatischen Aminen 1152. — Rud. Wegscheider und Alfred Lipschitz, Unterss. über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren 1153. — W. Carter u. W. Trevor Lawrence, Die Hydroxyphenoxy- und Phenylendioxyessigsäuren 1154.

Physiologische Chemie. Augustus D. Waller, Die elektrischen Einwirkungen von Licht auf grüne Blätter 1155. — Louis Kahlenberg u. Rollan M. Austin, Giftwirkung von sauren Natriumsalzen auf Lupinus albus 1156. — Waldvogel, Die Salkowski'sche Blutalkaleszenzbestimmung 1156. — Emil Wörner und H. Thierfelder, Unterss. über die chemische Zusammensetzung des Gehirns 1156. — M. Siegfried, Über Antipepton 1157. — Wl. Gulewitsch und S. Amiradžibi, Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der

Digitized by Google

Muskeln 1157. — O. Muck, Vorkommen von Rhodan 1157. — Benno Lewy, Über Charcot-Leyden'sche Krystalle etc. 1158. — Wl. Gulewitsch, Zur Frage nach dem Chemismus der vitalen Harnstoffbildung 1158. — Wl. Gulewitsch u. A. Jochelson, Zur Frage nach dem Chemismus der vitalen Harnstoffbildung 1158.

Gärungschemie und Bakteriologie. Hjalmar Jensen, Versuche über Bakterienkrankheiten bei Kartoffeln 1158. — R. H. Saltet, Über Reduktion von Sulfaten 1159. — N. P. Schierbeck, Variabilität der Milchsäurebakterien etc. 1159. — Ed. v. Freudenreich Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von aufsen nach innen? 1159. — W. v. Brunn, Alkoholdämpfe als Desinfektionsmittel 1160.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Oskar Spitta, Unters. über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse 1160. — Stanislaus Epstein, Ein neuer Gärapparat zur Prüfung der Milch auf ihre Brauchbarkeit zur Käsefabrikation etc. 1161.

Analytische Chemie. F. Baucher, Die Bestimmung des Stickstoffs etc. 1161. — O. Böttcher, Stickstoffbestimmung im Salpeter 1161. — L. von Wissell, Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen von Dr. Böttcher 1161. — E. T. Allen und V. H. Gottschalk, Eine neue Methode zur Bestimmung von Aluminium 1162. — Wilh. Göhlich, Die Eisenbestimmung in hochprozentigem Ferrum oxydatum saccharatum 1162. — Georges Gueroult, Zur Bestimmung des Bleies etc. 1163. — Wilhelm Buddëus, Eine neue Methode zur Bestimmung von Gold und Silber in Pyriten 1163. — Rozier D. Oilar, Prüfung der Halphen'schen Farbreaktion etc. 1164. — Herbert E. Burgess, Eine neue Farbenreaktion für Citral etc. 1164. — A. J. Ferreira da Silva, Über eine Fehlerquelle beim Nachweis der Salicylsäure in portugiesischen Weinen 1164. — Jos. Hanuš, Die Bestimmung des Vanillins neben Piperonal 1164. — Hugo Ditz, Zur Bestimmung des Metakresols 1165. — C. H. Eckles, Zur Fettbestimmung in der Sahne 1165. — Fr. Bolm, Bemerkungen zur Weinanalyse 1166. — W. Lippert und H. Reissiger, Über Säure- und Verseifungszahlen einiger Kopale 1166. — Karl Dieterich, Die Wertbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie etc. 1166. — H. Mennicke, Zur technischen Knochenfettanalyse etc. 1166.

Neue Patente 1167.

Namenregister.

Allen, E. T. 1162.
Amiradžibi, S. 1157.
Archetti, A. 1148.
Austin, R. M. 1156.
Baucher, F. 1161.
Berthelot 1150.
Bolm, F. 1166.
Bon, G. Le 1146.
Böttcher, O. 1161.
Brizard, L. 1149.
Browning, K. C. 1151.
Brunn, W. v. 1160.
Buddëus, W. 1163.
Burgess, H. E. 1164.
Carter, W. 1154.
Christensen, J. C. 1150.
Christomanos, A. C. 1145.
Crae, J. M. 1146.
Dawson, H. M. 1146.
Delépine, M. 1150.
Dieterich, K. 1166.
Ditz, H. 1165.
Drugman, J. 1145.
Ducru, O. 1147.
Eckles, C. H. 1165.
Epstein, S. 1161.
Fittica, F. 1146.
Fonzes-Diacon 1147.
Freudenreich, E. v. 1159.
Göhlich, W. 1162.
Gottschalk, V. H. 1162.
Gueroult, G. 1163.
Gulewitsch, W. 1157. 1158.
Gyzander, C. R. 1146.
Hanuš, J. 1164.
Jensen, H. 1158.
Jochelson, A. 1158.
Kahlenberg, L. 1156.
Lawrence, W. T. 1154.
Lewy, B. 1158.
Lippert, W. 1166.
Lipschitz, A. 1153.
Mennicke, H. 1166.
Muck, O. 1157.
Oilar, R. D. 1164.
Ramsay, W. 1145.
Reissiger, H. 1166.
Roberts-Austen, W. 1148.
Rose, T. K. 1148.
Saltet, R. H. 1159.
Schierbeck, N. P. 1159.
Siegfried, M. 1157.
Silva, A. J. F. da 1164.
Simon, L. J. 1150.
Soave, M. 1147.
Spitta, O. 1160.
Steudel, H. 1152.
Thierfelder, H. 1156.
Tombeck, D. 1152.
Vanino, L. 1150.
Vignon, L. 1151.
Waldvogel 1156.
Waller, A. D. 1155.
Wegscheider, R. 1153.
Wiechmann, F. G. 1151.
Wissell, L. v. 1161.
Wörner, E. 1156.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 19. November 1900.

12e. M. 17703. **Flüssigkeiten**, Vorrichtung zum Mischen von — mit Gasen oder Dämpfen. H. Müller, Aachen. 15/1. 1900.

12i. K. 19006. **Schwefelsäure**, Apparat zur Konzentration von —. Georg Krell, Bruchhausen bei Hüsten i. Westf. 3/1. 1900.

12q. K. 17752. **Dinitrophenylaminsalicylsäure**, Darstellung von —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 23/2. 99.

12q. T. 6732. **Salicylsäureglycerinester**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Ernst Täuber, Berlin. 3/1. 1900.

13g. F. 11617. **Reduktion**, Vorrichtung zur Dampfentwickelung durch die bei der — von Metalloxyden entstehende Wärme. Adolf Friedmann und Eduard Strauss, Frankfurt a. M. 15/2. 99

Klasse:

28a. M. 17112. **Extraktion**, Verfahren zur — ölhaltiger Substanzen. George Mitchell, Westminster, Grfsch. Middl., England. 26/4. 99.

23e. L. 14416. **Seife**, Verfahren zur Herstellung verschiedenfarbiger —. Leonhardt & Co., Zwickau i. S. 20/6. 1900.

23e. Sch. 16183. **Seife**, Verfahren zur Herstellung eiweisshaltiger —; Zus. z. Pat. 112456. Compagnie Ray mit beschränkter Haftung, Nürnberg. 12/7. 1900.

26a. B. 25916. **Brennstoffe**, Verfahren und Apparat zur Erzeugung stickstoffarmer Heizgase

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 22. 28. November.

Anorganische Chemie.

Julien Drugman und **William Ramsay**, *Spezifische Gewichte der Halogene, des Sauerstoffs und des Stickstoffs bei ihren Siedepunkten.* Vff. bestimmen die Dichten der Elemente bei ihrem Kp., um deren Beziehungen bei verschiedenen Drucken zu studieren. Sie finden für Jod $D^{-184,5}$. 3,706, für Chlor $D^{-33,6}$. 1,5071, für Sauerstoff $D^{-182,6}$. 1,1321, für Fluor D^{-187}. etwa 1,108 u. für Stickstoff $D^{-195,5}$. 0,7914 (sämtlich bei gewöhnlichem Luftdrucke gemessen). Aus diesen Werten berechnet sich:

	Spezifisches Volum	Molekularvolum
Stickstoff	1,390	39,04
Phosphor	0,6734	41,82
Sauerstoff	0,8838	28,28
Schwefel	0,6757	43,20
Fluor	0,9025	34,30
Chlor	0,6635	47,04
Brom	0,3392	54,26
Jod	0,2698	68,46

(J. Chem. Soc. London **77**. 1228—33. November.) POSNER.

A. C. Christomanos, *Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen.* Vf. hat in der Sektion I des 4. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Paris über einige Verss. berichtet, welche er aus Anlafs der FITTICA'schen Veröffentlichung (Chem.-Ztg. **24**. 483; C. **1900**. I. 1197) angestellt hat. In dem während der Sektionssitzung niedergeschriebenen Referate (Chem.-Ztg. **24**. 684) stellt sich Vf.'s Vortrag gerade als das Gegenteil des Vorgebrachten dar, als wenn die FITTICA'sche Entdeckung bestätigt worden wäre. Vf.'s Unters. ergab vielmehr dasselbe Resultat, wie es CL. WINKLER (S. 85) erhalten hatte. Bei genauer Innehaltung der Arbeitsvorschrift von FITTICA wurde aus arsenfreiem Phosphor niemals auch nur eine Spur Arsen erhalten, bei arsenhaltigem Phosphor dagegen die einmal vorhandene Menge Arsen wiedergefunden.

Vf. findet sowohl in der Beweisführung von FITTICA, wie in der von WINKLER eine Lücke. Ersterer giebt keinen Beweis dafür, dafs das Reaktionsprod. nun wirklich P, N und O der Formel PN_2O gemäfs enthalte. Letzterer bewies ebenso wenig das Fehlen von P und N im Reaktionsprod. Vf. hat in 0,85 g des nach FITTICA's Gange erhaltenen Reaktionsprod. weder P, noch N nachweisen können, er benutzte für die N-Bestimmung die Methoden DUMAS, WILL-VARRENTRAPP und KJELDAHL.

Interessant ist die Einw. von Phosphor auf eben schmelzendes, reines Anilinnitrat, wobei die Rk. stürmisch verläuft, das Gemenge bei 108—120° sich schwärzt, sodann intensiv gelbe Dämpfe ausstöfst, bei 148° unter Ausstofsung gelb-grünen und an den Rändern weifsen, schweren nach Phosphor riechenden Rauches sich stark selbst erhitzt, sich aufbläht, an den Glaswänden ölige Tropfen abscheidet und endlich verkohlt. Sämtlicher Phosphor ist zu Phosphorsäure oxydiert, und der kohlige Rückstand giebt zwar vor dem Lötrohr die Arsenreaktion noch deutlich, an salz-

Digitized by Google

säurehaltiges W. aber, mit dem er extrahiert wurde, giebt er nur Phosphorsäure ab. Anilinnitrat setzt sich entgegen den bisherigen Angaben bei der Erhitzung nur geringfügig in Nitranilin um, bildet dagegen reichlich NH_3 und o-Nitrophenol. Vf. will diese Rkk. weiter studieren. (Chem.-Ztg. **24**. 943—44. 31/10. Chem. Lab. d. Univ. Athen.) Woy.

F. Fittica, *Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen.* (Entgegnung auf vorstehende Veröffentlichung.) Die bis jetzt gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für P und N versagen eben im Arsen. Vf. will seinerseits die von Christomanos vermiſste Beweisführung ergänzen. (Chem.-Ztg. **24**. 944. 31/10. Marburg.) Woy.

C. R. Gyzander, *Zu Fittica's Umwandlungen.* Nach Fittica soll sich Phosphor in Arsen umwandeln gemäſs der Formel:

$$2P + 5NH_4NO_3 = (PN_2O)_2O_3 + 10H_2O + 3N_2.$$

Diese Formel ist durch nichts gestützt, die Rk. könnte ebenso gut unter B. von $(PN_2O)_2N_3 + 3NO$ verlaufen. Fittica müſste beweisen, daſs das Reaktionsprod. P, N u. O enthält und seiner Formel entspricht. (Chem. News **82**. 210—11. 2/11. Cochram Chemical Co. Boston. U. S. A.) Woy.

Gustave Le Bon, *Veränderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch Zufügung geringer Mengen vom Fremdkörpern.* Läſst man einen Magnesiumstreifen mit Hg in Berührung, so wird er nicht angegriffen, wohl aber wenn man den gut gereinigten Streifen unter gelindem Druck senkrecht in eine mit Hg gefüllte Röhre preſst. Das *Quecksilber* erlangt dadurch die Eigenschaft, W. zu zersetzen u. sich in der Kälte zu oxydieren. Es genügt dazu, daſs das Hg ca. $\frac{1}{14000}$ seines Gewichtes an Mg enthält. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man Hg und Mg mit W. schüttelt, welches 1% HCl enthält. — Wird *Magnesium* der Einw. von Hg unter Druck unterworfen oder mit Hg und 1%iger HCl geschüttelt, so erlangt es gleichfalls die Eigenschaft, W. zu zersetzen und sich zu oxydieren. — Schüttelt man *Aluminium* mit Hg nur 2 Min., so bedecken sich die Al-Streifen an der Luft mit Thonerdestreifen, welche 1 ccm Länge erlangen können. Hierbei steigt am Anfang die Temperatur des Streifens auf 102°. Dieses amalgamierte Al zers. W. lebhaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 706—8. [29/10.*].) Hesse.

H. M. Dawson und **J. Mac Crae**, *Die Natur der Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. I. Teil.* Nach dem Gesetz der Verteilung einer Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Medien ist der Gleichgewichtszustand bei einer gegebenen Temperatur durch ein konstantes Verhältnis der Konzentrationen bestimmt, wenn das Molekulargewicht der verteilten Substanz in beiden Medien dasselbe ist. Aus der Umkehrung dieser Theorie folgt, daſs Abweichungen von dem konstanten Konzentrationsverhältnis als Maſs für eine molekulare Veränderung dienen können, welche die Substanz in einem oder dem anderen Medium erleidet. Solche molekularen Veränderungen treten wahrscheinlich in ammoniakalischen Salzlsgg. ein und die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des Ammoniaks zwischen solcher Salzlsg. und einem nicht mit W. mischbaren Medium wird die B. komplexer Verbb. aus Salz und Ammoniak anzeigen. Die Resultate mit verschiedenen Salzlsgg. zeigen, daſs alle diese Salze bei Ggw. eines groſsen Überschusses von Ammoniak für je ein Mol. vier Mol. Ammoniak aufnehmen. Schüttelt man Kupferoxyd mit Ammoniak, so geht es anscheinend als $CuO \cdot 2NH_3$ in Lsg. Bei korrespondierenden Konzentrationen von Salz und Ammoniak nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Temperatur ab. (J. Chem. Soc. London **77**. 1239—62. November. Leeds. Yorkshire College.) Posner.

Digitized by Google

Fonzes-Diacon, *Über Kobaltselenide.* Kobalt verbindet sich mit Selen unter B. verschiedener Verbb.: *Kobaltprotoselenid*, ein graues, amorphes Prod., entsteht, wenn Selendämpfe über erhitzte Kobaltstreifen geleitet werden. — *Kobaltsesquiselenid*, Co_2Se_3, wird bei Einw. von H_2Se auf Kobaltchlorür bei Rotglut erhalten. Das *Kobaltsesquiselenid*, Co_3Se_4, wird durch Überleiten von H_2Se durch einen mit HCl gesättigten N-Strom über erhitztes Kobaltchlorür (Dunkelrotglut) dargestellt, grauviolette Oktaëder, D^{15}. 6,54, isomer mit *Linneït*. — *Kobaltdiselenid*, $CoSe_2$, entsteht, wenn man H_2Se auf Kobaltchlorür unterhalb Rotglut einwirken läfst. — Erhitzt man die verschiedenen Kobaltselenide im H-Strom auf Weifsglut, so entsteht *Kobaltsubselenid*, Co_2Se, eine silberweifse, glänzende M., welche bei längerer Reduktion das Selen langsam abgiebt. — Die Kobaltselenide werden von nasszierender HCl langsam, von sd. rauch. HCl sehr wenig angegriffen. Bromwasser löst die Selenide leicht auf; im O-Strom erhitzt, bilden die Selenide Selenigsäureanhydrid und Kobaltoxyd. — Bei der Reduktion von Kobaltseleniat im H-Strom entsteht ein *Kobaltoxyselenid* von wechselnder Zus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 704—5. [29/10.*].) HESSE.

O. Ducru, *Über die ammoniakalischen Nickelarseniate.* Ebenso wie Kobalt (S. 1097) giebt auch Ni ganz analog konstituierte ammoniakal. Nickelarseniate, wenn eine, freies NH_3 u. Ammoniaksalze enthaltende Nickellsg. mit Arsensäure oder einem l. Arseniat versetzt wird. Die dabei entstehenden hellgrünen Ndd. werden beim Erhitzen dunkler grün und krystallinisch. Die Salze wirken wie die Co-Salze auf polarisiertes Licht ein, wie bei diesen ist der Gehalt an NH_3 u. H_2O ein wechselnder, von der Konzentration der Lsg. abhängiger. Fällt man Chlornickel in Abwesenheit von NH_3 mit Triammoniumarseniat so erhält man feine Nadeln von der Zus. $(AsO_4)_2Ni_3 \cdot 8H_2O$ *(Annabergit)*. Eine 7 ccm einer 20%igen NH_3-Lsg. (D. 0,921) enthaltende Lsg. giebt ein Monoammoniumarseniat, $(AsO_4)_2Ni_3 \cdot NH_3 \cdot 7H_2O$; mit 35 ccm NH_3 im Liter erhält man das Diammoniumarseniat, $(AsO_4)_2Ni_3 \cdot 2NH_3 \cdot 6H_2O$; mit 125 ccm NH_3 pro Liter das Triammoniumarseniat, $(AsO_4)_2Ni_3 \cdot 3NH_3 \cdot 5H_2O$. Mit konzentrierteren Lsgg. entsteht beim Erhitzen nur $NiCl_2 \cdot 6NH_3$. Die Darst. dieser Salze erfolgt am besten im geschlossenen Rohr, bezw. in Druckflaschen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 702—4. [29/10.*].) HESSE.

Marco Soave, *Über die angebliche Flüchtigkeit des Kalomels bei einer Temperatur von 37°. — Reduktionsvermögen animalischer Gewebe gegenüber dem Kalomel und anderen Merkuroverbindungen.* In einer Arbeit über die Absorbierung des Quecksilbers durch die Haut hat G. PICCARDI behauptet, dafs aus Kalomel (in Pulver, Salben oder Suspension) sich bei 37° Quecksilberdämpfe entw. wie aus metallischem Quecksilber oder aus Merkurialsalbe. Bei klinischen Verss. hat G. PICCARDI Kalomel derart angewendet, dafs eine Berührung desselben mit der Haut durch Gummi verhindert wurde; trotzdem hat PICCARDI im Harn der so behandelten Personen Quecksilber nachweisen können. Als Nachweisungsmethode wurde in diesen Fällen die Rk. benutzt, welche Quecksilberdämpfe auf einen Tropfen Goldchlorid, der sich auf einer Porzellanplatte befindet ausüben, es entstehen nämlich hierbei violette Flecken oder Goldflitter. — Da schon WALTER HARRIS und VICTOR MEYER beobachtet haben, dafs Kalomel sich noch bei 125° überhaupt nicht verflüchtigt, wiederholt Vf. die Verss. von PICCARDI, verwendet ganz reinen Kalomel eine 1%ige Goldchloridlsg. u. eine sehr sorgfältig von organ. Verunreinigungen befreite Porzellanplatte und stellt fest, dafs sich bei 37° auch nicht einmal Spuren von Quecksilberdämpfen aus Kalomel entwickeln. — Um die Einw. von animalischen Geweben auf Merkuroverbb. zu prüfen, bedient sich Vf. eines Goldblättchens, auf welchem sich etwaige Quecksilberdämpfe amalgamieren. Hierbei wird festgestellt, dafs Muskelgewebe, Magen- u. Darmsäfte, Leber, Lungen, Nieren, Blut, Albumin mehr oder weniger energisch Kalomel und andere Merkuriverbb. (Oxydul, Nitrat, Jodür, Sulfat) zers., u. zwar unter Entw. von

Digitized by Google

Quecksilberdämpfen. (Giorn. Farm. Chim. **50**. 433—39; Archives internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie; Ann. di Farmacol. e Chim. fisiolog.; 26/10. Juli; Turin. Lab. d. Farmacol. e Jatrochim. d. Univ. Prof. GIACOSA.) FROMM.

Andrea Archetti, *Über die Einwirkung von Natriumhyposulfit auf korrosives Sublimat.* Quecksilberchlorid giebt mit Thiosulfat einen weifsen Nd., welcher — entgegen den Angaben anderer Autoren — in überschüssigem Thiosulfat unl. ist, sich vielmehr mit diesem Reagens schwarz färbt. (Boll. Chim. Farm. **39**. 699—700. Oktober. [29/6.] Brescia. Farmacia Bettoni.) FROMM.

W. Roberts-Austen, *Über die Diffusion von Gold in festem Blei.* Im Jahre 1896 hat der Vf. gezeigt, dafs bei 492°, d. h. 166° über dem F. des Bleis, Gold im geschm. Blei mit einer Geschwindigkeit von 3 cm am Tage diffundiert. Bei 251°, d. h. 75° unter dem F., diffundiert Gold auch noch merklich in das Blei, und zwar mit einer Geschwindigkeit von 0,023 cm am Tage. Seit vier Jahren hat der Vf. bei einer wenig um den Mittelwert von 18° schwankenden Temperatur Blei in Berührung mit Gold stehen lassen. Er fand jetzt, dafs sich Gold noch in einer Entfernung von 7 mm über der Berührungsfläche im Blei nach den üblichen Probiermethoden nachweisen liefs. Die Menge des Goldes liefs sich nur in der untersten Schicht von 0,75 mm Dicke zu 0,00005 g bestimmen. In den oberen Schichten konnte die Menge des diffundierten Metalls nur mkr. geschätzt werden. — Vers. über die Diffusion des Goldes in Blei unter dem Einflufs eines elektrischen Stromes sind noch nicht abgeschlossen. Es scheint, dafs die Leg. von Gold in Blei in gewissem Grade wie ein Elektrolyt wirkt. (Proc. Royal Soc. London **67**. 101—5. [10/5.*].) BODLÄNDER.

W. Roberts-Austen u. **T. Kirke Rose**, *Über gewisse Eigenschaften von Legierungen der Goldkupferreihe.* Es wurden die FF. der folgenden Legierungen von Gold und Kupfer bestimmt:

Gewichtsprozente Gold	Atome Gold in 100 Atomen der Legierung	Erstarrungspunkt. Grade	Gewichtsprozente Gold	Atome Gold in 100 Atomen der Legierung	Erstarrungspunkt. Grade
100,00	100,00	1063	66,26	38,69	928
95,00	86,00	979	62,20	34,58	941
91,60	77,80	951	52,03	25,84	957
90,07	74,45	946	51,87	25,72	963
88,06	70,32	926	40,45	17,88	994
82,05	59,49	905	27,70	10,96	1022
79,97	56,19	907	11,15	3,87	1059
73,83	47,54	916	0	0	1083

Den niedrigsten F. zeigt die eutektische Legierung mit 82 Gewichtsprozent oder 60 Atomprozent Gold. Die Gestalt der Kurve und die mkr. Unters. der Legierungen deutet darauf, dafs sowohl das Gold kleine Mengen Kupfer, als das Kupfer kleine Mengen Gold in Form einer festen Leg. aufnimmt. Die Grenze der Löslichkeit des Goldes in Kupfer liegt aber jedenfalls unterhalb 27%, da bei dieser Zus. sich die eutektische Legierung schon als „zweiter Erstarrungspunkt" bemerkbar macht. Die eutektische Legierung ist spröder als die übrigen. Das gleiche tritt auch bei den Silberkupferlegierungen hervor, während in anderen Fällen, z. B. Zinn-Blei, Zinn-Kupfer, Kohle-Eisen, die eutektische Legierung die gröfste Festigkeit besitzt. Kupfer ist in Gold leichter l., als in Silber; die übrigen Eigenschaften der Kupfergoldlegierungen sind denen der Kupfersilberlegierungen sehr ähnlich. Die Saigerung in Legierungen von Gold und Kupfer wurde untersucht. Die englische

Digitized by Google

Münzmischung mit 91,6% Gold und 8,3% Kupfer zeigte trotz sorgfältigster Darst. in der königlichen Münze Unterschiede bis zu 0,1% in einzelnen Teilen derselben Platte. (Proc. Royal Soc. London **67**. 105—12. [10/5.*].) BODLÄNDER.

Leopold Brizard, *Untersuchungen über die Nitrosoverbindungen des Rutheniums und Osmiums*. Über den Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher in mehreren Einzelabhandlungen (vergl. C. **96**. I. 243. 1056; II. 531; **99**. I. 824; II. 472) berichtet worden. Vf. faßt die Resultate seiner Arbeit in folgenden Schlußfolgerungen zusammen:

Rutheniumverbindungen: Bei der Einw. von Formaldehyd auf *Rutheniumnitrosohydrat*, $RuNO(OH)_3$, in alkal. Lg. findet eine partielle Umwandlung der NO-Gruppe in NH_3 statt. Unter den Ruthenium enthaltenden Reduktionsprodd. befinden sich das bekannte Hydrat $Ru_2(OH)_6$, u. das neue *Rutheniumnitrosohydrat*, $Ru_2H_2(NO)(OH)_5 \cdot 2H_2O$. Beide geben mit HCl und Alkalichlorid krystallisierende Doppelchloride. — Das neue Rutheniumnitrosohydrat, $Ru_2H_2(NO)(OH)_5 \cdot 2H_2O$, entsteht auch bei der Einw. von NH_3 auf Kaliumruthenat. Diese Darst. ist der B. von Kaliumosmiamat bei der Einw. von NH_3 auf Kaliumosmiat analog. Das Doppelchlorid von Nitrosoruthenium u. Kalium, $RuNOCl_5 \cdot 2KCl$, wird von Eisenchlorür in salzsaurer Lg. nicht reduziert. Bei Einw. von Zinnchlorür in salzsaurer Lg. auf dieses Doppelchlorid findet eine partielle Umwandlung der NO-Gruppe in NH_4Cl statt. Die bei dieser Reduktion entstehenden Reduktionsprodd., welche mit KCl Doppelsalze geben, entsprechen den oben erwähnten Hydraten. Es sind: Rutheniumsesquichlorid, Ru_2Cl_6, und das Nitrosorutheniumchlorid, $Ru_2H_4(NO)Cl_5$, welches wie aus der eingehenden Untersuchung des Verfassers hervorgeht, als das Chlorhydrat des *Nitrosorutheniumhydrürs*, $Ru_2H_5NOCl_5 \cdot 2HCl$, betrachtet werden muß. Als Derivate dieses Chlorhydrats wurden dargestellt: 1. Die Doppelchloride: $Ru_2H_5NOCl_5 \cdot 2HCl \cdot 3KCl$ und $Ru_2H_5NOCl_5 \cdot 2HCl \cdot 3NH_4Cl$ u. $Ru_2H_5NOCl_5 \cdot 2HCl \cdot 3AgCl$. — 2. Das Doppelbromid: $Ru_2H_5NOBr_5 \cdot 2HBr \cdot 3KBr$. — 3. Die Verb. des Chlorhydrats mit Bromkalium: $Ru_2H_5NOCl_5 \cdot 2HCl \cdot 3KBr$. — 4. Das Ammoniakderivat des Bromhydrats: $Ru_2H_5NOBr_5 \cdot 2HBr \cdot (NH_3)_6$. — 5. Das Ammoniakderivat des Chlorhydrats: $Ru_2H_5NOCl_5 \cdot 2HCl \cdot (NH_3)_6$. — 6. Die Doppelnitrite: $Ru_2H_5(NO_2)_4 \cdot 3KNO_2 \cdot 4H_2O$ u. $Ru_2H_5(NO_2)_4 \cdot 3(NH_4)NO_2 \cdot 4H_2O$ u. $Ru_2H_5(NO_2)_4 \cdot 3AgNO_2 \cdot 2H_2O$, sowie endlich 7. ein Oxychlorid, $Ru_2H_5NOOHCl_5 \cdot 2H_2O$. Zwischen dem Chlorhydrat $Ru_2H_5NOCl_5 \cdot 2HCl$ und dem entsprechenden Nitrit $Ru_2H_5(NO_2)_4$ existiert eine sehr enge Beziehung, welche durchaus der von JOLY zwischen dem Chlorid $RuNOCl_3$ u. dem Nitrit $Ru_2(NO_2)_6$ bestehenden Beziehung entspricht.

Osmiumverbindungen. Die Analysen des vom Vf. dargestellten Kalium-, Ammonium- und Silberosmiamats haben die Annahme von JOLY über die Zus. der Osmiamate bestätigt (vergl. C. **99**. I. 824). Bei der Einw. von Formaldehyd auf Kaliumosmiamat, $OsNOOOK$, in alkal. Lg. wird dieses ohne B. von NH_3 reduziert. Die Reduktionsprodd. konnten nicht in krystallinische Doppelverbb. umgewandelt werden. Bei der Einw. von Eisenchlorür in salzsaurer Lg. auf Kaliumosmiamat findet keine B. von NH_4Cl statt. Durch Zinnchlorür u. HCl wird das Osmiamat reduziert, und zwar wird die NO-Gruppe vollständig in die NH_3-Gruppe verwandelt. Dieses einzige Reduktionsprodd. giebt mit KCl die Doppelverb.: $OsNH_2Cl_3 \cdot 2KCl$, welches wie das zum Ausgangsmaterial dienende Osmiamat zum Typus OsX_4 gehört. Die Eigenschaften dieses Salzes waren die Veranlassung, es *Amidokaliumchlorosmiat* zu nennen. Das Chlorhydrat desselben hat die Formel $OsNH_2Cl_3 \cdot 2KCl \cdot HCl$. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 311—83. November.) HESSE.

Digitized by Google

Organische Chemie.

L. Vanino, *Über die Einwirkung von Formaldehydlösung auf Calciumcarbid.* Formaldehyd kann dazu dienen, die Entw. des Acetylens langsam und regelmäßig zu gestalten. Ein Zusatz von 1 Vol. Formalin zu 8 Vol. W. hemmt die Acetylenentw. wesentlich, bei Anwendung von 40%iger Lsg. hört sie nahezu vollständig auf. (Pharm. Centr.-H. **41**. 666. 1/11.) Woy.

Berthelot, *Bemerkungen über die Zersetzung der Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien und über die relative Beständigkeit der Sprengstoffe.* (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 307—11. November. — C. **1900**. II. 891.) Hesse.

Marcel Delépine, *Acetale einwertiger Alkohole.* Es wurden die Verbrennungswärmen der folgenden Acetale bestimmt:

	Verbrennungswärme		Differenz	Bildungswärme (C Diamant, H Gas, O Gas)
	konst. Vol.	konst. Druck		
Dimethylformal	461,9	462,5		96,4
Diäthylformal	772,62	773,75	2 × 155,6	111,75
Dipropylformal	1083,07	1084,8	2 × 155,5	127,3
Diisobutylformal	1391,57	1393,85	2 × 154,5	144,85
Diisoamylformal	1704,12	1707,0	2 × 156,6	158,3
Dimethylacetal	619,0	619,9	7 × 155,3	102,3
Diäthylacetal	928,9	930,35	2 × 155,2	118,45

Bezeichnet man mit n die Anzahl der Atome Kohlenstoff, so kann man die Verbrennungswärme durch $155{,}5\,n - 4$ und die Bildungswärme durch $7{,}8\,n + 73$ ausdrücken. Für die Bildungswärme aus Aldehyd u. Alkohol erhält man bei Formalen und Acetalen sehr kleine Werte, was darauf schließen läßt, daß die Acetalbildung ein umkehrbarer Prozeß ist. Die Differenz 155,5 für jede Methylengruppe ist die übliche, u. es verschwindet bei den Acetalen in dieser Hinsicht die Abnormität, die zwischen den Aldehyden selbst besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 684 bis 686. [22/10.*].) Bodländer.

Joseph C. Christensen, *Die Siedepunkte von Gemischen von Chloral und Wasser.* Der Vf. teilt seine Beobachtungen über die Kpp. von Gemischen der beiden Stoffe, bezogen auf 755 m Druck, mit und beschreibt eine Verbesserung des von Bigelow (Amer. Chem. J. **22**. 280; C. **99**. II. 1082) angegebenen Siedeapparates. Für den zum Teil unerwarteten Verlauf der Kurve ist keine Deutung gegeben. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 585—97. Oktober.) Böttger.

L. J. Simon, *Stereochemie des Stickstoffs. Die stereoisomeren Hydrazone des Brenztraubensäureäthylesters.* Es sind bisher nur wenig stereoisomere Hydrazone bekannt. Dem Vf. gelang es, durch direkte Einw. von Phenylhydrazin auf Brenztraubensäureäthylester in alkoh. Lsg. ohne Ggw. irgend eines eine Umlagerung begünstigenden Stoffes zwei *stereoisomere Phenylhydrazone des Brenztraubensäureäthylesters* darzustellen, die durch Krystallisation aus Chlf. getrennt werden können. Das α-Hydrazon scheidet sich zuerst u. in überwiegender Menge ab. Es hat F. 118—120° und ist identisch mit dem von E. Fischer durch Veresterung des Hydrazins der Brenztraubensäure dargestellten Prod. Das β-Hydrazon schm. bei 31—32°, ist weit leichter l. und bildet sich nur in kleiner Menge. Molekulargewicht und Zus. beider Hydrazone entsprechen der einfachen Formel. Durch alkoh. Kali werden beide unter

Digitized by Google

B. des nämlichen Hydrazons der Brenztraubensäure verseift. Durch Einw. von Chlorwasserstoffgas auf die alkoh. Lsg. wird die β-Verb. in die α-Verb. verwandelt, während diese unverändert bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 682—84. [22/10.*].)

BODLÄNDER.

Ferdinand G. Wiechmann, *Einfluſs der Temperatur auf die spezifische Drehung der Saccharose.* Vf. giebt nach Erörterung der bei den einschlägigen Unterss. möglichen Fehlerquellen eine kritische Beleuchtung der hierauf bezüglichen Arbeiten, aus der hervorgeht, daſs nicht ein einziger unantastbarer Beweis dafür erbracht worden ist, daſs die Temperatur das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose beeinfluſst, während Beweise des Gegenteils zur Genüge vorhanden sind.

Letzteres wird von eigenen experimentellen Unterss. bestätigt, die entscheiden sollten, ob Veränderungen des Drehungsvermögens, falls durch Temperaturänderung hervorgebracht, die Saccharimeter beeinflussen, bezw. mit Saccharimetern bestimmt werden können. Bei der ersten Versuchsreihe mit einem sensitiven Farben- u. einem Halbschatteninstrument, bei der unter allen Vorsichtsmaſsregeln die Lsgg. bei derselben Temperatur, bei der sie bereitet waren, und zwar variierend von 23—33°, polarisiert wurden, wurde, wenn mit Hilfe des JOBIN'schen Korrektionsfaktors auf 20° bezogen, eine Genauigkeitsgrenze von $\pm$ 0,1° VENTZKE gefunden. Eine zweite Versuchsreihe mit einem sorgfältig geprüften Doppeltkeilkompensationssaccharimeter, dessen Quarzkeile durch feine Federn und Federplatten an Ort u. Stelle gehalten wurden, ergab bei Unters. von unter gleichen Temperaturen bereiteten und polarisierten Lsgg. verschiedener Zucker für ein Temperaturintervall von 21,5—32,5° eine erreichbare Genauigkeitsgrenze von $\pm$ 0,05° VENTZKE. Die Resultate berechtigen unzweifelhaft zu dem Schluſs, daſs unter den thatsächlichen Bedingungen der technischen Zuckeranalyse das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose konstant ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 902—36. 2/11.)

MACH.

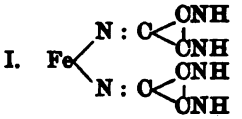
Leo Vignon, *Cellulose, mercerisierte Cellulose, gefällte Cellulose u. Hydrocellulose.* Ein eingehender Vergleich der Eigenschaften dieser Prod., insbesondere der Reduktionskraft, der Saccharifizierungsschnelligkeit u. der Verbrennungswärmen (Cellulose: 4223 cal., Hydrocellulose: 4006 cal., mercerisierte Cellulose: 3980 cal., gefällte Cellulose: 3982 cal.) zeigt, daſs k., konz. Alkalien, wie sie zum Mercerisieren gebraucht werden, die Cellulose depolymerisieren, ohne ihr neue, chemische Eigenschaften mitzuteilen. Dasselbe findet bei der B. der Hydrocellulose durch Einw. von verd. SS. auf Cellulose nach GIRARD statt. Aus dem Vergleich der Saccharifizierungschnelligkeit ergiebt sich, daſs der erreichte Zustand von der Stärke noch weit entfernt ist. Obengenannte Substanzen unterscheiden sich von der Oxycellulose dadurch, daſs sie keine reduzierenden Eigenschaften besitzen. In Ggw. von konz. Alkalien kann die Oxycellulose überhaupt nicht existieren, weil sie dabei in Cellulose und eine l. S. gespalten wird. Ähnlich verhält sich Furfurol, welches Furfurylalkohol und Pyromucinsäure giebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 708—9. [29/10.*].)

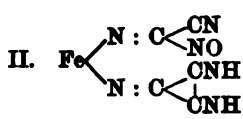
HESSE.

Kendall Colin Browning, *Ferrocyanwasserstoffsäure.* Man erhält Ferrocyanwasserstoffsäure ganz rein durch wiederholtes Lösen in absol. A., Ausfällen mit Ä. und Trocknen im Wasserstoffstrom bei 80—90° als schneeweiſse M. Trockene, völlig von Ä. befreite S. bleibt an der Luft unverändert. Beim vorsichtigen Erwärmen wird sie blau und entwickelt Cyanwasserstoff. Bei längerem Erhitzen auf 100° wird sie völlig zu Ferrioxyd oxydiert. Erwärmt man sie mit luftfreiem W., so zers. sie sich in Cyanwasserstoff und Ferrocyanid. Trockene Ferrocyanwasserstoffsäure nimmt Ä. auf bis zur Verb. $H_4FeCy_6 \cdot 2C_2H_5OC_2H_5$. Beim Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre auf 300° zers. sich die S. schnell zu Cyanwasserstoff und Ferrocyanid. Ferrocyanid ist bei Abwesenheit von Sauerstoff bis zu 430° beständig, dann entwickelt es Stickstoff und bei hohem Erhitzen hinterbleibt das Carbid FeC_2. Da aus Eisen u.

Digitized by Google

Kohle bei diesen Temperaturen kein Carbid entsteht, muſs dieses direkt aus dem Cyanid gebildet worden sein. Vf. untersucht auch die Zers. des Ferrocyanäthyls, um die Konstitution der Ferrocyanwasserstoffsäure aufzuklären. Wie schon früher gefunden worden war, entsteht beim Erhitzen Äthylisocyanid. Die freie S. scheint demnach die Formel: $4H \cdot NC(FeNC)_2$ zu haben. Vf. hält die folgende Konstitution I. für die wahrscheinlichste. Die Nitroprussidverbb. sind dann Salze der Säure II.





(J. Chem. Soc. London **77**. 1233—38. November. Cambridge. St. Johns College Laboratory.) Posner.

H. Steudel, *Über die Konstitution des Thymins.* Vf. hat das Thymin in der Hoffnung, zu dem Trimethyluracil Behrend's zu gelangen, methyliert. Das erhaltene Dimethylthymin ist jedoch nicht identisch mit dem Trimethyluracil, sondern nur isomer. Die Methylierung geschah durch Erhitzen von *Thyminkalium*, $C_5H_7N_2O_2K$ + H_2O (kleine prismatische Nadeln), mit Jodmethyl auf 150°. Das *Dimethylthymin*, $C_5H_4(CH_3)_2N_2O_2$, krystallisiert aus A. in Nadeln, F. 153°. Durch Nitrierung des Thymins und nachfolgende Reduktion wird eine Substanz erhalten, welche die Weidel'sche Rk. mit Chlorwasser und Ammoniak giebt. Deshalb ist anzunehmen, daſs das Thymin einen Pyrimidinkern besitzt, und zwar ein Methyldioxypyrimidin ist. Das Thymin steht also in naher Beziehung zu den Purinkörpern. Über die Stellung desselben zu den Purinkörpern des Organismus sind Versuche begonnen. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 539—41. 25/10. [6/8.] Marburg. Physiol. Inst.) Siegfried.

Daniel Tombeck, *Untersuchungen über die Verbindungen von Metallsalzen mit einigen aromatischen Aminen.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 961. 1531; **126**. 967; vgl. C. **97**. I. 1164; II. 352; **98**. I. 989.) Vf. hat in eingehender Weise die Verbb. aromatischer Basen mit Metallsalzen studiert, um die Analogie dieser Basen mit NH_3 zu beweisen. Diese Basen verhalten sich in der That wie NH_3 den Metallsalzen gegenüber, indem sie Verbb. bilden, welche häufig ganz analoge Zus. wie die NH_3-Verbb. aufweisen und sich auch beim Erhitzen zers. Die Resultate seiner Unterss. legt Vf. in drei Kapiteln dar. Der vorliegende erste Teil der Arbeit enthält den Bericht über *Verbindungen des Anilins und seiner Homologen mit verschiedenen Metallsalzen.*

A. Haloidsalze und Anilin (vgl. C. **97**. I. 1164). Dort nicht beschrieben sind: Anilinmagnesiumchlorid, $MgCl_2(C_6H_7N)_2$, kryst. mit 6 Mol. H_2O, zerfließliche Nadeln, ll. in W. u. A., schm. beim Erhitzen im Krystallw. und spaltet dann Anilin ab. — Anilincalciumchlorid, $CaCl_2(C_6H_7N)_2$, farblose, hygroskopische Tafeln, zers. beim Kochen mit W. — Anilincalciumbromid, $CaBr_2(C_6H_7N)_2$, zerfließliche, durch Erhitzen mit W. zers. Krystalle. — Anilincalciumjodid, $CaJ_2(C_6H_7N)_2$, zerfließliche, durch W. zers. Krystalle.

B. Anilin und sauerstoffhaltige Salze. Außer den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 967; C. **98**. I. 989) beschriebenen Salzen werden aufgeführt: Anilinsilbernitrat, $AgNO_3(C_6H_7N)_2$, Prismen, l. in k. W. ohne Zers., zers. beim Erhitzen mit W. unter B. von Silber, so daſs dieses Salz zum Versilbern von Glas benutzt werden kann. — Anilinsilbersulfat, $Ag_2SO_4(C_6H_7N)_2$, gelbliche, feine Nadeln, wl. in k. W. ohne Zers., Erhitzen mit A. bewirkt Abspaltung von Anilin. — Anilinsilberacetat ist leicht zers.

C. Halogensalze und Toluidine (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1534; C. **97**. II. 352). Von Verbb. des *o-Toluidins* werden beschrieben: o-Toluidinzink-

Digitized by Google

bromid, $ZnBr_2(C_7H_9N)_2$, feine Nadeln, l. in w. W., wobei Spaltung eintritt. — o-Toluidinkadmiumchlorid, $CdCl_2(C_7H_9N)_2$, weifses, feines Krystallmehl, wl. in k. W., l. in h. W. und A. — o-Toluidinkadmiumbromid, $CdBr_2(C_7H_9N)_2$, leichte Nadeln, wl. in k. W., leichter l. in h. W. unter Zers. — o-Toluidinmagnesiumchlorid, $MgCl_2(C_7H_9N)_2$, feine, weifse Nadeln, l. in k. u. h. W. ohne Zers. — Verbb. des *p-Toluidins:* p-Toluidinzinkbromid, $ZnBr_2(C_7H_9N)_2$, feine, kurze Nadeln, l. in A. besonders in der Wärme, swl. in k. W. — p-Toluidinkadmiumchlorid, $CdCl_2(C_7H_9N)_2$, Pulver von mkr. Nadeln, unl. in k. u. h. W., ll. in A. — p-Toluidinkadmiumbromid, $CdBr(C_7H_9N)_2$, hellgelbe Nadeln, unl. in k. und h. W., l. in A. — p-Toluidinmagnesiumchlorid, $MgCl_2(C_7H_9N)_2$, trockene, harte Krystalle, welche beim Liegen gelb werden.

D. Toluidine und sauerstoffhaltige Salze: *o-Toluidinkadmiumsulfat*, $CdSO_4(C_7H_9N)_2$, mkr. Nadeln, l. in k. W., leichter l. in sd. W., unl. in A. — o-Toluidinsilbersulfat, $Ag_2SO_4(C_7H_9N)_2$, weniger zers. als die Anilinverb. — o-Toluidinsilbernitrat, $AgNO_3(C_7H_9N)_2$, farblose, feine Nadeln, l. in k. W. — p-Toluidinkadmiumsulfat, $CdSO_4(C_7H_9N)_2$, feine Nadeln, unl. in W., l. in h. alkoholhaltigem W. — p-Toluidinmagnesiumsulfat, $MgSO_4(C_7H_9N)_2$, weifse Nadeln, wl. in W., l. in A. — p-Toluidinsilbernitrat, $AgNO_3(C_7H_9N)_2$, swl. in k. W. — p-Toluidinzinkacetat, $(C_2H_3O_2)_2Zn(C_7H_9N)_2$, feine Krystalle, l. in W. und A.

E. Xylidine und Halogensalze. m-Xylidinzinkbromid, $ZnBr_2(C_8H_{11}N)_2$, sehr feine, glänzende Nadeln, unl. in W. — m-Xylidinzinkjodid, $ZnJ_2(C_8H_{11}N)_2$, leichtes Krystallpulver, unl. in W., ll. in w. A. — m-Xylidinkadmiumchlorid, $CdCl_2(C_8H_{11}N)_2$, weifse, unveränderliche Krystalle, wl. in k. W. — m-Xylidinkadmiumbromid, $CdBr_2(C_8H_{11}N)_2$, leichte Nadeln, unzers. l. in w. W., ll. in w. A. — m-Xylidinkadmiumjodid, $CdJ_2(C_8H_{11}N)_2$, zers. beim Erhitzen.

F. Xylidin und sauerstoffhaltige Salze. m-Xylidinkadmiumsulfat, $CdSO_4(C_8H_{11}N)_2$, fast unl. in k. W. und k. A., l. in der Wärme. — m-Xylidinkadmiumnitrat, $(NO_3)_2Cd(C_8H_{11}N)_2$ [im Original steht irrtümlicherweise an dieser u. anderen Stellen $(C_7H_9N)_2$], hellgelbe Nadeln, l. in W. unter Zers. — m-Xylidinzinknitrat, $(NO_3)_2Zn(C_8H_{11}N)_2$, harte Krystalle, l. in W. ohne Zers., unl. in A. — m-Xylidinsilbersulfat, $Ag_2SO_4(C_8H_{11}N)_2$, weifse, an der Luft sich bräunende Nadeln, unl. in W., werden durch W. zers. — m-Xylidinsilbernitrat, $AgNO_3(C_8H_{11}N)_2$, wl. in k. W., durch h. W. zers.

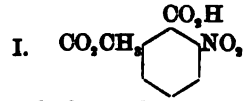
G. Substituierte Basen und Haloidsalze. Auch die am N substituierten aromatischen Basen geben mit Metallsalzen Verbb., z. B. *Monoäthylanilin* giebt das Monoäthylanilinkadmiumchlorid, $CdCl_2(C_8H_{11}N)_2$, schwach braun gefärbte, glänzende Krystalle, l. in W. unter Zers. — Monoäthylanilinkadmiumbromid, $CdBr_2(C_8H_{11}N)_2$, ll. in W. unter Zers. — Monoäthylanilinkadmiumjodid, $CdJ_2(C_8H_{11}N)_2$, glänzende, kleine Tafeln, leichter l. in W. als die Chlor-, bezw. Bromverb.

H. Substituierte Basen und sauerstoffhaltige Salze. Monoäthylanilinsilbernitrat, $NO_3Ag(C_8H_{11}N)_2$, gelbliche, rechtwinklige Tafeln, swl. in k. W. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 383—419. Nov.) Hesse.

Rud. Wegscheider u. **Alfred Lipschitz**, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. III. Abhandlung. Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophtalsäure* (vgl. S. 1015 u. 1016). Es entstehen bei der partiellen Veresterung oder Verseifung der *3-(α)-Nitrophtalsäure* zwei isomere Estersäuren. Die *3-Nitrophtal-β-methylestersäure* bildet schwach gelbliche, rechteckige Täfelchen, F. 157—158°. Sie tritt auf bei der Einw. von Methylalkohol auf die S. bei Ggw. von Salzsäure oder Schwefelsäure und namentlich bei der Anwendung gleicher Volume A. und kons. Schwefelsäure. Das Silbersalz ist krystallinisch; es zers. sich bei 200—210° u. verpufft bei 220°, wobei m-Nitrobenzoësäure neben Kohlensäure entsteht. Die Dissociationskonstante der *β*-Estersäure *K* ist 1,5, während die

Digitized by Google

der α-Säure 0,2 ist, woraus folgt, daſs in der β-Säure das Carboxyl der Nitrogruppe wahrscheinlich benachbart, ihre Konstitution also durch Formel I. gegeben ist, während die α-Säure Formel II. haben muſs.



Die *3-Nitrophtal-α-methylestersäure* wurde erhalten bei der Verseifung des Neutralesters, bei der Einw. von Jodmethyl auf das saure Kalisalz, bei der Einw. von A. auf das Säureanhydrid u. bei der Einw. von A. auf die freie S. bei Abwesenheit von Mineralsäuren. Die α-Estersäure krystallisiert mit einem Molekül W. in kleinen Krystallen, die wasserfrei bei 144—145° schm. Ihr Silbersalz ist flockig und zers. sich 30—40° höher als das der β-Säure, wobei auch neben CO_2 m-Nitrobenzoësäure entsteht. Die Rkk. bestätigen die früher von WEGSCHEIDER für die Esterifikation aufgestellten Regeln, wonach die stärkere Carboxylgruppe, wenn nicht sterische Hindernisse auftreten, zunächst verestert wird. Es ist in diesem Falle das stärkere Carboxyl zugleich das den sterischen Hinderungen am meisten unterworfene. Ein spezifischer wasserentziehender Einfluſs konz. Schwefelsäure bei der Esterbildung konnte nicht konstatiert werden.

Bei der partiellen Esterifikation der *4-(β)-Nitrophtalsäure* mit A. und Salzsäure oder A. und Schwefelsäure, mit A. im Einschluſsrohr oder bei Einw. von A. oder von Natriummethylat auf das Anhydrid oder bei Esterifikation des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl konnte ebenso wie bei der partiellen Verseifung des Neutralsalzes immer nur eine Estersäure erhalten werden. Die *4-Nitrophtalmethylestersäure* krystallisiert mit einem Molekül W. u. hat F. 129°. Die 4-Nitrophtalsäure zeigt groſse Neigung zur B. des neutralen Esters. Sie bildet ein saures Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)COOHCO_2K + H_2O$. Die Konstitution der Estersäure konnte nicht ermittelt werden. Vielleicht ist die stärkere Carboxylgruppe zugleich diejenige, welche gegen die Veresterung die geringsten sterischen Hinderungen aufweist. Doch unterliegt auch diese Auffassung, die am einfachsten das Auftreten nur einer Estersäure erklärt, gewissen Bedenken. (Monatshefte f. Chemie **21**. 787—812. [21/6.*] Wien. I. chem. Lab.) BODL.

W. Carter und **W. Trevor Lawrence**, *Die Hydroxyphenoxy- und Phenylendioxyessigsäuren*. Die allgemeine Methode zur Darst. der in der Überschrift genannten SS. ist gemeinschaftliches Erhitzen von Dinatriumdihydroxybenzol und zwei Mol. Chlor- oder Bromessigsäureester in alkoh. Lsg. Die erhaltenen Ester werden durch Dest. gereinigt und dann mit alkoh. Kali verseift und liefern die entsprechenden Diessigsäuren. Daneben entstehen zu ca. 10% die Ester der Monoessigsäuren, die durch Lösen in verd. Kalilauge von den vorhergenannten zu trennen sind. Die einzige Ausnahme von dieser Regel ist Brenzkatechin, das vollständig in das Diderivat verwandelt wird, u. Hydrochinon, dessen neutraler Ester fest ist u. sich durch Krystallisation reinigen läſst. Die SS. krystallisieren mit W. und zeigen in einigen Fällen Dimorphismus. Nur o-Hydroxyphenoxyessigsäure giebt mit Eisenchlorid eine Farbreaktion.

o-Hydroxyphenoxyessigsäureäthylester, $OH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, entsteht aus der Mononatriumverb. des Brenzkatechins mit einem Mol. Chloressigsäureester, Kp_{10}. 155—156°. Die *o-Hydroxyphenoxyessigsäure* krystallisiert aus W., F. 152°. Säure und Ester liefern bei der Dest. das *Anhydrid*, $C_6H_4<\begin{matrix}O \cdot CH_2\\ O—CO\end{matrix}$, Prismen aus PAe., F. 57°. Das Anilid hat den F. 165°. — *o-Phenylendioxydiessigsäure*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot COOH)_2$, Krystalle aus W., F. 178°. Bariumsalz, $C_{10}H_8O_6Ba \cdot {}^1/_2H_2O$. Krystallinischer Nd., wl. in W. Monokaliumsalz, $COOH \cdot CH_2 \cdot OC_6H_4OCH_2 \cdot COOK$. Nadeln aus W., F. 263°. — *Äthylester*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$. Farblose Fl. von ange-

Digitized by Google

nehmem Geruch, Kp_{22}. 230—232°. — *o-Phenylendioxydiacetamid*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Nadeln aus h. W., F. 203°. Beim Kochen mit Anilin in Benzollsg. bildet sich ein Anilinsalz. Krystalle aus Bzl., F. 250°. — *Anilid*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, aus dem Anilinsalz durch Erhitzen. Nadeln aus Bzl., F. 196°. — *m-Hydroxyphenoxyessigsäure*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht analog aus Resorcin. Prismen mit $^1/_2 H_2O$ aus Wasser, F. 157—158°, oder Nadeln aus Toluol. — Silbersalz, $C_8H_7O_4Ag$. Nadeln aus W. — *Anilid*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht aus der S. u. Anilin bei 180°. F. 125°. — *m-Phenylendioxydiessigsäure*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot COOH)_2$. Nadeln aus Eg. oder Wasser, F. 195°. Silber-, Kupfer- und Eisensalz. Amorphe Ndd. Barium- u. Calciumsalz. Krystallinisch. — *Äthylester*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$. Dickes, farbloses Öl, Kp_{22}. 228°, oder Nadeln vom F. 42°. — *m-Phenylendioxydiacetamid*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Nadeln aus W., F. 167°. Beim Erwärmen des Esters mit verd. Ammoniak entsteht eine *Verbindung*, $C_{34}H_{37}O_{10}N$. Nadeln, F. 43°. Die Konstitution ist wahrscheinlich $NH(COO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$. Beim Kochen der S. mit Anilin in Benzollsg. entsteht das Anilinsalz. Krystalle aus Bzl., F. 137°. Bei der Dest. geht es über in *m-Phenylendioxydiacetanilid*. $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Prismen aus Bzl., F. 169°. Kocht man m-Phenylendioxydiessigsäure mit rauchender Salpetersäure, die mit dem halben Vol. W. verdünnt ist, so entsteht *2,4,6-Trinitro-m-phenylendioxydiessigsäure*, $(NO_2)_3 \cdot C_6H(OCH_2 \cdot COOH)_2$. Gelbe Prismen aus W., F. 174°. Giebt bei 140° mit Kalilauge 2,4,6-Trinitroresorcin. — *p-Hydroxyphenoxyessigsäure*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht analog aus Hydrochinon. Prismen mit $^1/_2 H_2O$ aus W. oder Nadeln aus Toluol, F. 152°. Das Anilinsalz schm. bei 119°. — *p-Hydroxyphenoxyacetanilid*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Prismen aus Bzl., F. 101°. — *p-Phenylendioxydiessigsäure*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot COOH)_2$. Mikrokrystallinisches Pulver aus Eg., F. 251°. — Ammoniumsalz. Nadeln aus W. — Bariumsalz, $C_{10}H_8O_6Ba \cdot ^1/_2 H_2O$. — Silber-, Kupfer- und Eisensalz, wl. Ndd. — *Äthylester*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$. Krystalle aus verd. A., F. 72°. — *p-Phenylendioxydiacetanilid*, $C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Glänzende Nadeln aus Bzl., F. 210°. (J. Chem. Soc. London **77**. 1222—27. November. Manchester. The Owens College.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Augustus D. Waller, *Die elektrischen Einwirkungen von Licht auf grüne Blätter.* Es wurden Blätter verschiedener Pflanzen, meist von Iris, zur Hälfte belichtet, während die andere Hälfte im Schatten sich befand. In jeder von beiden Hälften befand sich eine unpolarisierbare Zinkelektrode, die mit einem Galvanometer verbunden war. Das Galvanometer zeigte im Moment der Belichtung der einen Hälfte einen Ausschlag. Der Strom geht im Blatt vom belichteten zum beschatteten Teil. Beim Aufhören der Belichtung hört der Strom sofort auf. Der Ausschlag wird schwach hervorgerufen durch diffuses Tageslicht, stärker durch Bogenlicht, am meisten durch helles Sonnenlicht. Die Lichtwirkung nimmt bei steigender Temperatur bis zu einem Maximum zu, fällt dann u. hört für immer auf, wenn das Blatt durch Kochen getötet wird. Anästhetika oder Gifte schwächen oder verhindern die Rk. des Blattes auf das Licht. Die elektromotorische Kraft der Lichtwirkung ist etwa 0,02 Volt. Blätter von Tropaeolum u. Mathiola geben einen entgegengesetzten Ausschlag wie Iris. Sie werden „positiv" während der Belichtung, und nachher „negativ". Es ist möglich, daſs, wie im tierischen Gewebe der Ausschlag, bei dem die belichtete Seite negativ wird, von Dissimilation, der entgegengesetzte von Assimilation herrührt. Chloroplasten müssen im Blatt vorhanden sein, damit eine deutliche Rk. auf das Licht eintritt. Die grünen Blätter von Bäumen und Sträuchern reagieren weit schwächer und unsicherer auf das Licht, als Blätter junger Pflanzen,

Digitized by Google

in denen die Lebensfunktionen wahrscheinlich auf ein kleineres Gebiet kons. sind. (Proc. Royal Soc. London **67**. 129—37. [6/6.*].) BODLÄNDER.

Louis Kahlenberg und **Rollan M. Austin**, *Giftwirkung von sauren Natriumsalzen auf Lupinus albus.* Die Methode bestand in der Feststellung der Konzentrationsgrenze in Bezug auf die Gifte, bei welcher Keimlinge von Lupinus albus noch wachsen. Die Ermittelung dieses Wertes war wegen der wechselnden Beschaffenheit der verschiedenen Exemplare nur innerhalb weiter Grenzen möglich. Von Salzen gelangten zur Unters.: saures Natriumoxalat, -tartrat, -malat, -succinat, Mono- und Dinatriumcitrat. Leitet man aus den Beobachtungen, unter der Annahme, dafs die Giftwirkung der Konzentration des Wasserstoffions proportional geht, die Dissociationsgrade für die entsprechenden Verdünnungen ab, so ergeben sich erhebliche Abweichungen gegenüber den Ergebnissen, welche durch Beobachtung der Beschleunigung der Zuckerinversion gewonnen worden sind, und zwar liegen die Abweichungen in dem Sinne, dafs die letzteren erheblich niedriger sind als die ersteren. Bis auf eine Ausnahme besteht aber immerhin Parallelismus. Die so festgestellte Thatsache der stärkeren Giftwirkung saurer Salze als nach Mafsgabe der Dissociation bringen die Vff. ebenso wie den sauren Geschmack (S. 805) mit der Avidität der S. oder des Salzes in Zusammenhang. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 553—69. Oktober. [10/5.] Madison. Lab. of Physical Chemistry.) BÖTTGER.

Waldvogel, *Die Salkowski'sche Blutalkaleszenzbestimmung.* Vf. führt die genannte Bestimmung, wie folgt, aus: In das grofse untere Schälchen des SCHLÖSING'schen Apparats bringt man 20 g $(NH_4)_2SO_4$, 20 ccm Wasser und 10 ccm des zu untersuchenden Blutes, in das obere Schälchen 10 ccm n. Schwefelsäure. Ist der Mafscylinder, in dem man das Blut aufgefangen hat, gut mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther ausgespült gewesen, so hat man Gerinnung nicht zu fürchten. Nach 5 Tagen wird die Schwefelsäure zurücktitriert. Auf 100 ccm Blut berechnet, fand Vf. bei n. Menschen einen Verbrauch von 368—400 mg Alkali (NaOH) für Männer- und von 302—314 mg für Frauenblut. Die an Fiebernden (Typhus) gewonnenen Resultate gaben weit niedrigere Werte, bei Männern (Temperatur 39,7 und 39,3°) 244, 242 mg, bei Frauen (38,1°, 39,5°, 38,5° und 39°) 314, 192, 228 und 199 mg NaOH. Ein Parallelismus zwischen Temperatur und Alkaleszenz besteht nicht; die Alkaleszenzabnahme kann noch vorhanden sein, wenn die Temperatur schon zur Norm zurückgekehrt ist. Ein männlicher Anämiker lieferte den Alkaleszenzwert von 240 mg, eine Typhuskranke (40,4°) von 40 mg. (Dtsch. Med. Ztg. **26**. 685—86. 25/11. Göttingen. Chem. Lab. Med. Klin.) PROSKAUER.

Emil Wörner u. **H. Thierfelder**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Gehirns.* Das Protagon ist nach den Angaben älterer Forscher ein leicht zersetzlicher Körper, der eine Verb. von Lecithin mit phosphorfreien Atomkomplexen (Cerebrosiden) ist. Auch Vff. machten die Erfahrung, dafs beim Umkrystallisieren aus verd. A. keine konstanten Prodd. zu erhalten sind. Wurde aus benzolhaltigem A. umkrystallisiert, so wurden verschiedene Krystallformen erhalten, ein Beweis, dafs ein Gemenge vorlag. Vff. gelangten zu der Überzeugung, dafs die als Zersetzungsprodd. von den früheren Autoren aufgefafsten Körper im Gehirn vorgebildet sind. Verarbeitet wurden ausschliefslich menschliche Gehirne. Dieselben wurden mit 50% benzol- oder 50% chloroformhaltigem A. bei 45—50° behandelt. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich mkr. knollige Gebilde ab, welche durch häufiges Umkrystallisieren aus denselben Lösungsmitteln gereinigt werden.

Diese Substanz, das *Cerebron*, ist schneeweifs, frei von Phosphor, Schwefel und Asche, reagiert neutral. Ist unl. in W., quillt auch nicht darin auf, l. in A. und Methylalkohol, sowie in chloroform- u. benzolhaltigem A. u. Methylalkohol. Krystallisiert in büschelförmig gruppierten Nadeln oder Blättchen. Aus 20% Chlf. enthal-

Digitized by Google

tendem Aceton scheidet es sich in grofsen (mkr.) Sternen aus, welche aus konzentrisch zusammengestellten Nädelchen u. Blättchen bestehen. Das Cerebron beginnt bei 130° feucht zu werden und sich allmählich mit kleinsten Tröpfchen zu bedecken, bei 200° wird es gelblich u. schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 209°, bei schnellem bei 212°. Die Analysen verschiedener Präparate ergaben im Mittel: 69,16% C, 11,54% H, 1,76% N. Wird das Cerebron in 85%ig. A. suspendiert auf 50° erwärmt, so entstehen aus den Knollen freie, feine durch einander geschobene Blättchen, so dafs die Fl. mit prachtvoll glänzenden, cholesterinartigen Flitterchen erfüllt ist. Diese „Umlagerung" ist charakteristisch für das Cerebron. Es scheint hierbei W. aufgenommen zu werden.

Mit kons. Schwefelsäure verrieben, färbt das Cerebron diese gelb, die ungelösten Flocken färben sich allmählich purpurrot. Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird eine die FEHLING'sche Lsg. reduzierende Substanz gebildet. Aus dieser liefs sich Schleimsäure u. ein Osazon, F. 190°, gewinnen, so dafs sie als Galaktose anzusehen ist. — In Chlf. gelöst addiert Cerebron Brom. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 542—51. 25/10. [12/8.] Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

M. Siegfried, *Über Antipepton*. Vf. beschreibt eine glatte Methode zur Darst. von reinem Antipepton, welche auf der Fällung durch Ferriammoniakalaun in ammonsulfatgesättigter Lsg. beruht. Bezüglich der Einzelheiten des Verf. wird auf das Original verwiesen. Es werden so zwei verschiedene Eisenfällungen erhalten, die nach Umfällen und Zers. mit Ammoniak und Barythydrat unter Vermeidung eines wesentlichen Überschusses des letzteren die beiden Säuren: $C_{10}N_2H_{17}O_5$ u. $C_{11}N_2H_{19}O_5$ liefern. Die Säuren, welche als *α-* und *β-Antipepton* bezeichnet werden, geben intensive Biuretrk., nicht aber die MILLON'sche Rk. Die Formel des *α*-Antipeptons unterscheidet sich von der der Fleischsäure nur durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen. Wahrscheinlich kommt jedoch auch der *Fleischsäure* die Formel $C_{10}N_2H_{17}O_5$ zu, denn die für Fleischsäure mitgeteilten Analysenwerte (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN] Phys. Abt. **1894**. 407) lassen die Wahl zwischen der Formel $C_{10}N_2H_{15}O_5$ und $C_{10}N_2H_{17}O_5$. Durch kurzes Kochen mit Zinkoxyd, bezw. Bariumcarbonat werden aus dem *α*-Antipepton die Salze $(C_{10}N_2H_{16}O_5)_2Zn$ u. $(C_{10}N_2H_{16}O_5)_2Ba$, aus *β*-Antipepton die Salze $(C_{11}N_2H_{18}O_5)_2Zn$ und $(C_{11}N_2H_{18}O_5)_2Ba$ erhalten.

Durch die Unters. wird die Anschauung des Vf.'s über das Antipepton (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN] Physiol. Abt. **1894**. 401; C. **94**. II. 998), die bereits durch die Arbeit von BALKE wesentlich gestützt worden ist, als richtig und die Behauptung FR. KUTSCHER's (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 110 u. **28**. 88; C. **98**. II. 1209 u. **99**. II. 561), dafs das Antipepton im wesentlichen ein Gemenge von Basen und Amidosäuren sei, als unrichtig erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2851—58. 29/10. [1/10.].) SIEGFRIED.

Wl. Gulewitsch u. **S. Amiradžibi**, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln*. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 565—73. 25/10. [13/8.]. — C. **1900**. II. 344.) SIEGFRIED.

O. Muck, *Über das Vorkommen von Rhodan im Nasen- und Konjunktivalsekret*. Zum Nachweis des Rhodans wandte Vf. aufser der bekannten Eisenrk. auch die von SOLERA bereits vor vielen Jahren angegebene Jodsäurerk. an, die darauf beruht, dafs Rhodanide Jod frei machen, und letzteres durch Stärke und wenig H_2SO_4 kenntlich gemacht wird. Mittels dieser Probe lassen sich noch 0,004 mg Rhodanide auffinden. Vf. wies Rhodan im Nasensekret nach, sobald es auch im Speichel aufzufinden war. Die Rk. trat deutlicher auf an denjenigen Stellen des mit dem Schleim benetzten Wattetampons, welcher zur Entnahme diente, die mit dünnflüssigem Sekret getränkt waren. Wurde Nasenschleim aus dem Nasensekret mit destilliertem W. abgespült, so gab er weder die eine, noch die andere Rhodanprobe. Tröpfelndes, nicht fadenziehendes Sekret der Nase lieferte eine intensive Rhodanrk. Das Rhodan des Nasen-

Digitized by Google

sekretes stammt nicht aus dem Sekret des Konjunktivalsackes. Bei einigen Ozaenakranken fiel dem Vf. der geringe Grad des Rhodangehaltes im Speichel- u. Nasensekret auf. (Münch. med. Wchschr. **47**. 1168—69. Rostock.) PROSKAUER.

Benno Lewy, *Über Charcot-Leyden'sche Krystalle und Spermakrystalle.* Vf. demonstriert durch Zeichnungen die verschiedenen Formen der Spermakrystalle, von denen es noch nicht klargestellt ist, aus welchem Bestandteile des Samens sie entstehen. SCHREINER hält sie für das Phosphat einer Base von der Zus. C_5H_5N, wogegen POEHL für sie die Formel $C_5H_{14}N_2$ angiebt. Mit den CHARCOT-LEYDEN'schen Krystallen, die sich im Blute von Leukämikern, im asthmatischen Sputum, im Sputum bei fibrinöser Bronchitis, zuweilen auch bei akuter Bronchitis, ferner — wenn auch selten — im Auswurfe von Phthisikern, dann regelmäßig im Darminhalt bei Erkrankung an Eingeweidewürmern, in Nasenpolypen, vorfinden, sind nach Vf. die Spermakrystalle nicht identisch, was sich schon aus den Krystallformen schließen läßt. Ihr Verhalten zu Jod, welches die letzteren charakteristisch färbt, die CHARCOT-LEYDEN'schen Krystalle ungefärbt läßt, kennzeichnet beide ebenfalls als chemisch verschiedene Substanzen. — Die Spermakrystalle sind stark, die CHARCOT-LEYDEN'schen Krystalle nur schwach doppelbrechend. Letztere haben eine starke Wirkung auf Leukocyten. (Berl. klin. Wchschr. **37**. 730—33. Berlin.) PROSKAUER.

Wl. Gulewitsch, *Zur Frage nach dem Chemismus der vitalen Harnstoffbildung.* I. Einleitung. Vf. glaubt, daß die Harnstoffbildung im tierischen Körper auf verschiedene Weise geschieht, daß der Harnstoff zum Teil durch die Eiweißspaltung, zum Teil nach SCHMIEDEBERG's Theorie durch Anhydrisierung, teils durch Oxydation nach HOFMEISTER's Theorie, teils, wie DRECHSEL u. NENCKI annehmen, durch Reduktion und Oxydation, teils nach HOPPE-SEYLER aus Cyansäure entsteht. Da aus Lysatinin u. Arginin Harnstoff durch Hydrolyse darstellbar ist, ist mit DRECHSEL anzunehmen, daß ein Teil des Harnstoffs auf diesem Wege entsteht. Deshalb ist zu prüfen, ob Arginin als ein Bestandteil des Tierorganismus vorkommt, und sind Verss. anzustellen über den vermutlichen Übergang von Arginin in Harnstoff im Organismus. Vf. hat in diesen Richtungen mit mehreren Mitarbeitern Unterss. begonnen. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 523—32. 25/10. [4/8.] Charkow. Med.-chem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

Wl. Gulewitsch u. **A. Jochelson**, *Zur Frage nach dem Chemismus der vitalen Harnstoffbildung. II. Über das Vorkommen von Arginin in der Milz.* Aus dem Extrakte von acht Ochsenmilzen wurde 1,1 g noch nicht ganz reines Silberdoppelsalz von dem Aussehen des Argininsilbernitrates gewonnen. Aus diesem ließ sich ein Kupferdoppelsalz erhalten, das denselben F. wie das Argininkupfernitrat besaß und bei der Analyse auf dasselbe stimmende Werte gab. — Aus dem Filtrate der Argininsilberfällung wurde durch Phosphorwolframsäure ein Nd. gefällt, der nach der Zers. eine durch alkoh. Pikrinsäurelsg. fällbare Substanz lieferte, die vielleicht Lysin war. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 533—38. 25/10. [4/8.] Charkow. Med.-chem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hjalmar Jensen, *Versuche über Bakterienkrankheiten bei Kartoffeln.* Die geschilderten Verss. beziehen sich auf die Eisenfleckenkrankheit, die Bakteriosis der Kartoffelstengel, auf die Feststellung der Prädisposition der Stengel, die Naßfäule u. Aufbewahrung in Mieten. Bei der Bakteriosis der Kartoffelstengel spielen wahrscheinlich Mikrokokken eine Rolle, die NH_3 entwickeln, welches auf die Pflanze giftig wirkt. Gleiche Krankheitssymptome, wie die gefundenen Mikrokokken, lösten auch andere NH_3 erzeugende Bakterien, Bacterium mycoides, Proteus vulgaris und Bac. coli aus.

Digitized by Google

Gegen die Bakterien erwiesen sich die Knollen widerstandsfähiger, als die Stengel. Wenn sie verletzt werden, bilden sie sehr schnell eine das weitere Eindringen der Bakterien verhindernde Korkschicht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 641 bis 648. 24/10. Karlsruhe. Landw.-botan. Vers.-Anstalt.) PROSKAUER.

R. H. Saltet, *Über Reduktion von Sulfaten in Brackwasser durch Bakterien.* Es ist bekannt, daſs unter dem Einfluſs der Sonnenwärme Salzwasser an darin vorhandenen Sulfaten durch Entw. von H_2S ärmer wird. Über die Ursache der Reduktion liegen nur spärliche Unterss. vor (vgl. RUBNER, Arch. Hyg. **16**. 53. 78; C. **93**. I. 483; — BEIJERINCK, Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. **2**. Nr. 1). Bereits im Jahre 1827 hat G. J. MULDER die Gasentw. untersucht, welche in Amsterdam aus den dortigen mit Brackwasser gefüllten Stadtgräben stattfand, und kam zu dem Schlusse, daſs die im Graben nach und nach zum Absetzen gelangten Schmutzstoffe in Fäulnis geraten u. die Reduktion der Sulfate zu H_2S veranlassen. Als reduzierendes Agens betrachtete MULDER damals das sich bei der Fäulnis entwickelnde CH_4. BEIJERINCK stellte fest, daſs aus einem Gemenge von Nährstoffen, Schlamm u. Grabenwasser mit Sulfat der SO_3-Gehalt allmählich abnahm u. schlieſslich ganz verschwand, und daſs hierbei ein „Ferment" beteiligt sei. (Schluſs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 648—51. 24/10. Amsterdam.) PROSKAUER.

N. P. Schierbeck, *Über die Variabilität der Milchsäurebakterien mit bezug auf die Gärthätigkeit.* Es gelang dem Vf., auf experimentellem Wege eine Variation des Gärungsvermögens von Milchsäurebakterien hervorzurufen, nämlich eine Herabsetzung desselben, die sich eine sehr lange Reihe von Impfungen auf das ursprüngliche Nährsubstrat hindurch konstant erhielt. Die so entstandenen Kulturen dürfen nicht als neue Rassen in dem Sinne aufgefaſst werden, als ob sie andauernd oder einstweilen das Vermögen verloren hätten, S. in dem gleichen Umfang, wie die Ausgangskultur, zu bilden, denn die Erscheinung scheint nur durch schädliche Faktoren im Nährsubstrat erzeugt zu sein. Deshalb müssen auch hemmende Faktoren in der Milch vorhanden sein, welche die einmal entstandene Abschwächung der Gärthätigkeit der Milchsäurebakterien erhalten; sobald jene nicht mehr vorhanden sind, kehrt die abgeschwächte Form sogleich in ihren ursprünglichen kräftigen Zustand zurück. In der Milch findet sich, was ihr Verhalten zum Gärvermögen der Milchsäurebakterien betrifft, eine durch die Jahreszeiten bedingte Verschiedenheit. (Arch. Hyg. **38**. 294 bis 315. Kopenhagen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich, *Reift der Hartkäse gleichmäſsig durch die ganze Masse oder von auſsen nach innen?* ADAMETZ (Österr. Molkereiztg. **1899**. Nr. 7) vertritt die Ansicht, daſs der Hartkäse von auſsen nach innen reift, u. zwar unter der Einw. von Mikroorganismen, die sich in der Rinde vermehren. In einigen weiteren Artikeln spricht ADAMETZ die Ansicht aus, daſs eine Tyrothrixart, Bacillus nobilis, als Reifungserreger anzusehen sei. Vf. hat diese Angaben nachgeprüft, indem er sieben verschieden alte Emmenthaler Käse bakteriologisch so untersuchte, daſs Abschabsel der oberflächlichen Schicht des Käses in steriler Bouillon verrieben und zu Platten ausgegossen wurden. Dabei zeigte sich die Rinde stets sehr arm an verflüssigenden Bakterien und Tyrothrixarten. Der Reifungsgrad der Käse wurde ferner auch durch die chemische Unters. der in Lsg. gegangenen N-Verbb. ermittelt.

Alle Unterss. bestätigten von neuem die vom Vf. in Gemeinschaft mit SCHAFFER erhaltenen Ergebnisse, denen zufolge die Reifung gleichmäſsig im Inneren vor sich geht. Die Unhaltbarkeit der von ADAMETZ aufgestellten Hypothese ergebe sich ferner aus den Resultaten der Unterss. ORLA JENSEN's (S. 1029) über die chemische Zus. verschiedener Käsepartieen, denen zufolge im Inneren mehr Reifungsprodd. enthalten waren, als nahe bei der Rinde, was nicht der Fall wäre, wenn die Reifung

Digitized by Google

von aufsen her nach innen fortschreitet. — Ebenso wenig können die Unterss. von Schulze u. Benecke über die Kochsalzverteilung im Käse zu Gunsten der Adametz'schen Ansicht herangezogen werden.

Mit der Thatsache, dafs die gegen die äufsere Luft abgeschlossene Käse, ohne Bakterienwachstum auf ihrer Oberfläche, vollständig reifen, fällt die von Adametz aufgebaute Theorie, u. wird die Annahme, dafs die Thyrothrixbakterien als Reifungserreger anzusehen sind, hinfällig. (Landw. Jahrb. Schweiz. **1900**; Milch-Ztg. 29. 677—79. 27/10.) Proskauer.

W. v. Brunn, *Alkoholdämpfe als Desinfektionsmittel.* Die keimtötende Kraft der Alkoholdämpfe — wenigstens für Milzbrandsporen — ist je nach der Konzentration des A. sehr verschieden. 10%iger A. ist trotz hoher Siedetemperatur recht geringwertig, 25%iger besser, 50%iger und erst recht 75%iger kommen in Dampfform fast dem strömenden Wasserdampf gleich; dagegen ist der 95% A. offenbar ganz unwirksam. Die Erklärung für diese verschiedene Wirksamkeit des A. liegt offenbar in seinem Wassergehalt. Zu den gleichen Ergebnissen sind bereits Salzwedel und Elsner (Berl. klin. Wchschr. **1900**. Nr. 23) bei ihren Verss. über die Desinfektionskraft des A. gelangt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **28**. 309—15. 20/9. [Juli.] Göttingen. Hyg. Inst.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Oskar Spitta, *Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse.* Vf. teilt eingehende chemische, botanische und zoologische Unterss. des Planktons der Havel, Spree und auch des Rheines mit. Hierbei wurde der Einfluss der Jahreszeit auf die Menge der suspendierten Substanzen und deren Bestandteile berücksichtigt. — Im II. Teil wurden die „oxydativen Vorgänge im Flufswasser" verfolgt u. namentlich die Frage der Sauerstoffzehrung im W. studiert. Hierbei kommt Vf. u. a. zu dem Ergebnis, dafs der O-Gehalt eines Flufswassers als Index für seine Verschmutzung dienen kann. Läfst man die entnommenen Proben unter Luftabschluss zweimal 24 Stdn. unter gleichen Bedingungen stehen, so werden sich nach dieser Zeit bei einem Flusse, der stellenweise Verschmutzungen unterliegt, gröfsere charakteristische Differenzen im O-Gehalt zeigen (Spree). Treten sie nicht auf, oder doch nur in geringem Mafse (Rhein), so wird man daraus den Schluss ziehen, dafs Verunreinigungen lokaler Natur nicht vorhanden sind, oder ihre Quantität zu der Menge des strömenden W. so gering ist, dafs durch die starke Verdünnung die Unterschiede verwischt werden. Ein stagnierendes Kanalwassergemisch von 1 : 15 ohne Pflanzenvegetation wird schon nahezu in 24 Stdn. auf einen minimalen O-Gehalt angelangt sein; Pflanzenwuchs und Bewegung würden hier unter natürlichen Verhältnissen jedoch bessernd wirken. Bei einer Verdünnung von 1 : 30 erscheint der O-Gehalt noch zu gering, um die Oxydationsspaltung genügend aufrecht zu erhalten. Eine 200fache Verdünnung bietet selbst bei ruhiger

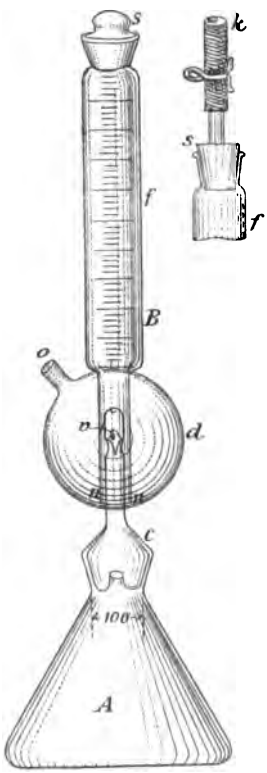


Fig. 50.

Digitized by Google

Stagnation schon recht günstige Chancen und dürfte bei einem Flusse mit mäfsiger Geschwindigkeit wohl als ganz unbedenklich anzusehen sein.

Schliefslich erörtert Vf. die Beziehungen der Verhältnisse des Flufsbodens und der Schlammablagerungen zu der Flufsverunreinigung und Selbstreinigung. (Arch. Hyg. **38**. 160—293. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Stanislaus Epstein, *Ein neuer Gärapparat zur Prüfung der Milch auf ihre Brauchbarkeit zur Käsefabrikation, auch für aërobe Kultur von Bakterien* (Fig. 50). Das Gefäfs *A* dient zur Aufnahme der Milch oder irgend einer Nährlsg.; *B* besteht aus einem Eudiometer *f*, dessen Verlängerung fast bis zum Boden der Kugel *d* reicht. Bei *h* trägt das verlängerte Eudiometer ein Ventil *v*. Vor der Benutzung wird *A* entweder sterilisiert oder mit S. ausgewaschen, mit der zu untersuchenden Milch ausgespült und endlich damit bis zur Marke 100 angefüllt. *f* beschickt man mit W., welches durch *o* eingegossen wird, bis es *n* erreicht hat, worauf man den Stöpsel *s* entfernt, die Öffnung *o* mit dem Finger schliefst und *f* mit W. vollfüllt, dann den Glasstöpsel aufsetzt und den Finger wieder entfernt. Man flammt den unteren Stöpsel behufs Sterilisierung ab und schiebt ihn dann in *A* vorsichtig ein. Die Gase, welche sich entwickeln, heben das Ventil *v* und sammeln sich in *f* an. Behufs chemischer Unters. der Gase wird *s* durch den Kautschukstöpsel *G* ersetzt und die Gase aus *f* durch Eingiefsen von W. in *o* in ein Untersuchungsgefäfs verdrängt. Den App. fertigt PETERS & ROST in Berlin an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 658—59. 24/10. Prag. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

F. Baucher, *Die Bestimmung des Stickstoffs, besonders in Nitrocellulosen.* Vf. beschreibt die Anwendung der Methode SCHLOESING auf Nitrocellulosen, desgleichen derjenigen von KJELDAHL und bespricht die zur Erhaltung zuverlässiger Zahlen nötigen Vorsichtsmafsregeln beim Arbeiten. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 373—76. 15/10.) WOY.

O. Böttcher, *Stickstoffbestimmung im Salpeter.* In seiner Arbeit über vergleichende N-Bestimmungen im Salpeter (S. 212) hatte v. WISSELL nach der Möckern'schen Methode zu niedrige Werte erhalten. Vf. prüfte trotz früherer nach allen Richtungen ausgedehnter Kontrolle auch von seiten anderer Versuchsstationen die Methode nochmals und fand durchaus befriedigende Zahlen. Die von v. WISSELL gefundenen, bis zu 0,25 ccm differierenden positiven Werte bei blinden Bestimmungen wurden vom Vf. nicht erhalten, wenn reine Reagenzien angewandt werden. Vf. hält derartige Differenzen für unzulässig und vermutet entweder fehlerhaftes Funktionieren des App. oder nicht richtiges Arbeiten.

Zinkstaub kann durch Behandeln mit W. von NH_3 genügend befreit werden, dagegen enthält die Natronlauge zuweilen Nitrat- oder Nitritverbb., die sich nur schwer entfernen lassen. (J. f. Landw. **48**. 287—89. 19/10. Möckern.) MACH.

L. von Wissell, *Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen von Dr. Böttcher* (s. vorst. Ref.). Vf. bemerkt gegenüber den Ausführungen BÖTTCHER's, dafs sein App. bei blinden Bestimmungen ohne reduzierendes Metall und bei der DEVARDA-schen Methode gut funktionierte. Vf. glaubt, vorschriftsmäfsig gearbeitet zu haben, und vermutet, da von anderen Chemikern desselben Instituts gleiche Resultate erhalten wurden, dafs es sich vielleicht um einen leicht zu begehenden Fehler handelt, dessen Aufklärung erwünscht wäre. Die Differenzen der blinden Bestimmungen erklären sich eventuell aus einem Gehalt des Zinkstaubes an anderen N-Verbb., da die völlige Reinigung durch W. und verdünnte Schwefelsäure nicht gelang. Vf. weist

Digitized by Google

noch auf die von anderen Seiten hervorgehobenen Schwierigkeiten hin, die sich sowohl bei Beschaffung reinen Zinkstaubes als auch bei Anwendung der Reduktionsmethoden überhaupt zeigten, und hält seine Ansicht aufrecht, daſs die DEVARDA'sche Methode vor der Möckern'schen den Vorzug verdient. (J. f. Landw. **48**. 291 bis 292. 19/10.) MACH.

E. T. Allen und **V. H. Gottschalk**, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Aluminium.* Die bisher für die Aluminiumbestimmung gebräuchliche Methode, nämlich Fällung als Hydroxyd durch Ammoniak, ist auſserordentlich zeitraubend, weil der entstehende Nd. sich sehr schwer auswaschen läſst. Die Vff. finden, daſs man mit derselben Genauigkeit und in viel kürzerer Zeit zum Ziele kommt, wenn man das Aluminium als basisches Carbonat fällt. Man setzt zu der Aluminiumlsg. so viel Kalilauge, als eben nötig ist, um den zuerst entstehenden Nd. wieder aufzulösen, und leitet dann Kohlensäure ein. Der entstehende Nd. hat eine fast konstante Zus., nämlich $Al(OH)CO_3 \cdot 7 Al(OH)_3 \cdot 9 H_2O$, enthält aber meist noch etwas Alkali. Dies wird entfernt, indem man den Nd. mit Wasser kocht, das etwas Ammoniumchlorid oder -nitrat enthält. Zu gleicher Zeit geht der Nd. in das Hydroxyd $Al(OH)_3$ über. Dasselbe ist sehr dicht und filtriert schnell. Dasselbe wird im Gebläse geglüht u. das entstehende Al_2O_3 nach dem Erkalten im Exsikkator möglichst schnell gewogen, da es hygroskopisch ist. Die Methode ist, im Gegensatz zu der älteren, auch bei Ggw. von Sulfaten genau. Sie ist dagegen nicht anwendbar bei Ggw. von alkalischen Erden u. von Lithium. Barium kann vorher durch Schwefelsäure entfernt werden. (Amer. Chem. J. **24**. 292—304. Oktober. Missouri. State School of Mines. Rolla.) POSNER.

Wilh. Göhlich, *Die Eisenbestimmung in hochprozentigem Ferrum oxydatum saccharatum.* Da von beteiligter Seite behauptet war, daſs die Prüfungsvorschrift des D. A. B. III für hochprozentige Ferrisaccharate nicht maſsgebend sei, bestimmte Vf. zunächst den Gesamteisengehalt in vier, angeblich 10%ig. Saccharaten in folgender Weise. Er mischte 2 g der Probe mit etwa der gleichen Menge trockenem Na_2CO_3, veraschte sodann das Gemisch vorsichtig in einer kleinen Platinschale, löste das zurückbleibende Fe_2O_3 in 10 ccm HCl, versetzte die $FeCl_3$-Lsg. mit KJ und titrierte das frei gemachte Jod mittels Natriumbisulfitlsg. Der Na_2CO_3-Zusatz bewirkt eine feine Verteilung der Eisenverb. in dem schm. und verkohlenden Zucker u. die B. einer sehr porösen Kohle, die beim Glühen rasch verbrennt u. das Fe_2O_3 in Gestalt einer an Platinschwamm erinnernden M. zurückläſst. Auſserdem macht der erwähnte Sodazusatz die Oxydation der salzsauren Lsg. durch $KClO_3$ und daher auch die Verjagung des Cl aus der Fl. überflüssig, da durch den Luftsauerstoff das Fe in dem schwammigen Eisenoxyd bereits vollkommen oxydiert wird.

Zur Kontrolle der eingangs erwähnten Behauptung wurde die Bestimmung des Fe sodann nach der Methode des D. A. B. III wiederholt und eine recht gute Übereinstimmung mit dem Resultat der eben beschriebenen Methode erzielt. Jedenfalls muſs aber mit dem Zusatz des KJ zur salzsauren Lsg. des Eisensaccharates so lange gewartet werden, bis die rotbraune Farbe in die hellgelbe der $FeCl_3$-Lsg. übergegangen ist; auch darf dieser Farbenumschlag nicht durch Erwärmen der Fl. beschleunigt werden. Die Methode des D. A. B. IV lieferte ebenfalls gut übereinstimmende Resultate. Dagegen ging das Aussalzen eines zuckerarmen, wasserunl. Eisensaccharats aus den wss. Lsgg. der hochprozentigen Saccharate durch Zusatz von 4% NaCl u. 5—6 Min. langes Kochen nicht bei allen Proben glatt von statten, indem sich zweimal sehr fein verteilte, unfiltrierbare Ndd. abschieden, die in der ursprünglichen Fl. durch konz. HCl gel. werden muſsten. Die Resultate der nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen waren gleichfalls völlig zufriedenstellend.

Die verschiedenen Methoden der Eisenbestimmung können also sämtlich sowohl

Digitized by Google

bei dem offizinellen, ca. 3%ig., als auch bei dem hochprozentigen Eisensaccharat Anwendung finden. — Zum Schluſs erwähnt Vf., daſs es ihm nicht gelang, durch NH_3 aus den Königswasserlsgg. der hochprozentigen Eisensaccharate $Fe(OH)_3$ abzuscheiden, obgleich die Saccharate mit einem groſsen Überschuſs von Königswasser (30 ccm auf 1 g) $^1/_2$ Stde. gekocht worden waren. Die k. Fl. färbte sich auf Zusatz von überschüssigem NH_3 braunrot, blieb aber auch nach 24-stündigem Stehen klar. Das hochprozentige Eisensaccharat verhält sich Mineralsäuren gegenüber demnach anders, wie das offizinelle 3%ig. (Pharm. Ztg. **45**. 815—16. 20/10. Hamburg.) DÜSTERB.

Georges Gueroult, *Zur Bestimmung des Bleies in blei-kupferhaltigen Mineralien mit kalkhaltiger Gangart.* Man löst in Salpetersäure und elektrolysiert nach RICHE. Das sich am negativen Pol ausscheidende Kupfer wird gewogen. Das Blei am positiven Pol wird unter Zuckerzusatz in Salpetersäure oder in HCl gel. und nunmehr als Sulfat gefällt, indem man die Lsg. mit Schwefelsäure abraucht. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 372—73. 15/10. Guatemala.) WOY.

Wilhelm Buddëus, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Gold und Silber in Pyriten.* Bei der bisherigen Analysenmethode, die Pyrite auf Scherben in der Muffel mit Blei anzusieden oder im Tiegel mit Blei und schlackenbildenden Substanzen niederzuschmelzen, wobei Gold und Silber in den Bleikönig gehen, wird regelmäſsig zu wenig Gold und Silber gefunden. Ein weiterer Übelstand der Ansiedeprobe auf Scherben ist der groſse Verbrauch von Blei, für 200 g Pyrit ca. 1400 g Blei. Vf. hat eine neue Methode ausgearbeitet, welche 3—3,30 Mark für jede Bestimmung billiger ist, zahlreiche Bestimmungen nebeneinander auszuführen gestattet und absolut genau arbeitet, so daſs gröſsere Differenzen als 0,1 mg nicht vorkommen. Von dem für die Analyse vorbereiteten Durchschnittsmuster, das nicht absolut fein gepulvert zu sein braucht, etwa durch ein Sieb von 3—400 Maschen pro 1 qcm gehend, werden 100 g, bei einem Gehalt unter 50 g Gold pro 1000 kg Erz 200 g in einen Chamottetiegel gefüllt. Diese Tiegel, die am besten aus weiſser Pariser Chamotte bestehen, fassen im ersteren Fall ca. 70 ccm, im zweiten 130—140 ccm. Man bedeckt den Tiegel lose mit einem dazu passenden Deckel und stellt ihn in die hellrot glühende Muffel, wo derselbe $^1/_2$—$^3/_4$ Std. stehen bleibt, und zwar so lange, bis keine Schwefelflamme mehr aus demselben herausbrennt. Darauf stellt man den Tiegel auf eine Eisenplatte, läſst erkalten und schüttet den Inhalt in ein Becherglas oder eine Porzellankasserole von 1, bezw. 2 l Inhalt; der ausgeglühte Pyrit, der nun vorwiegend aus $^2/_3$ Schwefeleisen besteht, löst sich völlig und leicht von der Tiegelwand ab, da er nur ganz schwach gesintert ist, eventuell hängenbleibende Teile fegt man mittels eines Pinsels heraus. Die Tiegel lassen sich sehr häufig hintereinander zu mehreren Bestimmungen benutzen, da sie sehr selten springen oder unbrauchbar werden. Man übergieſst nun den die innere Form des Tiegels zeigenden Rückstand von $^2/_3$ Schwefeleisen, ohne ihn vorher zu zerkleinern, mit einem Gemisch von gleichen Teilen gewöhnlicher arsenfreier Salzsäure und W., 250, bezw. 500 ccm, läſst ca. 1 Std. an einem warmen Ort unter dem Abzug stehen, giebt dann nochmals 250, bezw. 500 ccm von obigem Salzsäuregemisch zu und erhitzt einige Zeit zum Sieden.

Das $^2/_3$-Schwefeleisen löst sich dabei völlig unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf, während alles Gold und Silber im Rückstande bleibt; der Rückstand besteht vorwiegend aus Kieselsäure und Thon, aus der Gangart des Pyrits stammend. Man verd. nach Auflösen des Schwefeleisens mit W., bis das Becherglas fast voll ist, läſst ca. 10 Min. absitzen und gieſst erst Fl., dann den Nd. durch ein Faltenfilter, wäscht 2—3 mal mit W. und trocknet das Filter. Darauf giebt man den Rückstand samt Filter in einen Tiegel von 150, bezw. 300 ccm Inhalt aus hessischem Thon, giebt 50, bezw. 100 g Probierblei und 5, bezw. 10 g Borax zu, mischt mit einem Spatel im Tiegel und schmilzt in der Muffel nieder. Statt Probierblei empfiehlt sich auch ein

Digitized by Google

Gemisch von gleichen Teilen gepulverten essigsauren Bleioxyds und wasserfreier Soda, man benutzt davon statt Probierblei 100, bezw. 300 g. Der nach dem Erkalten durch Zerschlagen des Tiegels herausgenommene Bleikönig kann direkt auf der Kapelle abgetrieben werden; das erhaltene Gold-Silberkorn wird wie bekannt geschieden. Gold und Silber befinden sich in der hauptsächlich aus Quarz bestehenden Gangart, so daſs jetzt eine schwefeleisenhaltige Schlacke, die Goldverluste bei der Bestimmung verursacht, nicht vorliegt. Vf. hält diese Methode zum Gebrauch bei Schiedsanalysen geeignet. (Chem.-Ztg. **24**. 922—23.) Woy.

Rozier D. Oilar, *Prüfung der Halphen'schen Farbreaktion bezüglich ihres Wertes für den Nachweis des Baumwollsamenöles.* Vf. hat die von Halphen (97. II. 1161) angegebene Farbrk. zum Identitätsnachweis des Baumwollsamenöles in vielen Fällen geprüft. Er findet im Gegensatz zu einigen anderen Chemikern, daſs für die eigentümliche Färbung die gemeinschaftliche Einw. von Schwefelkohlenstoff Schwefel und Amylalkohol nötig ist, und daſs keines von diesen Reagenzien fortgelassen werden kann. Mit Äthylalkohol an Stelle von Amylalkohol tritt die Rk. mit viel weniger tiefer Färbung ein. Die Fähigkeit des Fettes, diese Rk. zu geben, wird durch Erhitzen auf hohe Temperaturen oder durch geringeres Erhitzen bei Ggw. von Metallen. Die zahlreichen im Original mitgeteilten Verss. zeigen, daſs keines der gewöhnlichen eſsbaren Öle oder Fette, auſser Baumwollsamenöl, die Rk. giebt. Man kann nach dieser Methode noch $^1/_4$% Baumwollsamenöl in anderen Fetten mit Sicherheit nachweisen. (Amer. Chem. J. **24**. 355—73. Oktober. The W. J. Wilcox Lard and Refining Co.) Posner.

Herbert E. Burgess, *Eine neue Farbenreaktion für Citral und einige andere aromatische Verbindungen.* Als Reagens dient eine Lsg. von 10 g Merkurisulfat in 25%iger Schwefelsäure zu 100 ccm. 2 ccm der zu prüfenden Substanz werden mit 5 ccm des Reagens tüchtig geschüttelt, die Färbungen sofort und nach etwa zehn Minuten langem Stehen beobachtet. Hat man nur wenig Substanz, so rührt man 1 Tropfen derselben und 3—4 Tropfen des Reagens auf einem Tiegeldeckel mit einem Glasstab durch. 25%ige Schwefelsäure allein giebt keine der angeführten Rkk.

Citral giebt ein helles, schnell verschwindendes Rot, worauf sich ein weiſser Nd. ausscheidet. *Citronellal:* hellgelbe Färbung, dann ein Nd., der einige Zeit gelb bleibt. *Limonen:* sofort verschwindendes schwaches Fleischfarben, dann weiſser Nd. *Linalylacetat:* schönes Violett, bleibend und an Tiefe zunehmend. *Linalol:* dunkelviolett sofort. *Carophyllen:* gelbweiſser Nd. *Eugenol:* schwaches, eine Zeitlang andauerndes Violett. *Terpineol:* Fleischfarben und Nd. *Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimmtaldehyd* keine Reaktion. *Cassiaöl:* gelbweiſser Nd. *Zimmtöl:* brauner Nd., schwache Violettfärbung des wss. Teils, schlieſslich das Ganze eine feste schwarze M. *Nelkenöl:* violette Färbung des wss. Teils, welche beim Stehen zunimmt. (The Analyst **25**. 265—66. Oktober. [2/5.*].) Woy.

A. J. Ferreira da Silva, *Über eine Fehlerquelle beim Nachweis der Salicylsäure in portugiesischen Weinen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 795—96. 5/10. — C. **1900**. II. 645.) Hesse.

Jos. Hanuš, *Die Bestimmung des Vanillins neben Piperonal.* Vf. hat die Bestimmung erst auf kolorimetrischem Wege versucht. Aber weder die rote Färbung, welche eine neutrale oder saure Vanillinlsg. mit Merkuronitrat giebt, noch die rotviolette Färbung der wss. Vanillinlsg. mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure und dem halben Vol. Eg., noch die kirschrote Färbung mit p-Nitrodiazobenzolchlorid in alkal. Lsg. erwiesen sich als brauchbar. Beim Erwärmen einer wss. neutralen oder sauren Vanillinlsg. mit Eisenchlorid scheidet sich ein einheitlicher Nd. ab, unl. in A., Ä., PAe., Chlf., Essigsäureäthylester, etwas l. in h. Aceton, Bzl., Xylol,

Digitized by Google

Cumol, vermutlich Dehydrodivanillin. Die Kondensation durch Eisenchlorid verläuft aber nicht quantitativ. Für quantitative Bestimmungen brauchbar ist dagegen die Kondensation des Vanillins durch Platinchlorwasserstoffsäure unter folgenden Versuchsbedingungen, die genau innezuhalten sind: In einem etwa 150 ccm fassenden ERLENMEYER'schen Kolben wird ein bestimmtes, etwa 0,02 bis 0,15 g Vanillin enthaltendes Vol. abgemessen, 10 ccm Platinchloridlsg. hinzugefügt und auf 50 ccm bei gröfserer Menge der Lsg. und wenn mehr Vanillin zugegen ist, auf 100 ccm aufgefüllt; sodann stellt man den Kolben in einen Wassertrockenschrank, der auf der Temperatur von 70—80° erhalten wird, läfst dann noch eine Stunde völlig abkühlen, filtriert in einen getrockneten, gewogenen, mit Asbest gefüllten Goochtiegel, wäscht gründlich mit k. W. (noch einige Male, wenn die Rk. auf Salzsäure verschwunden ist) und trocknet bis zur Gewichtskonstanz im Lufttrockenschranke bei 100—105°. Das konstante Gewicht ist nach dreistündigem Trocknen erreicht. Für jede Menge y des ausgeschiedenen Prod. läfst sich die zugehörige Menge Vanillin x bei 50 ccm Vol. aus der Formel $x = \frac{y + 15{,}7}{0{,}97}$, bei 100 ccm aus der Formel $x = \frac{y + 38{,}25}{1.04}$ berechnen. Da Piperonal unter den angegebenen Versuchsbedingungen unverändert bleibt und die Ausfällung des Vanillins nicht stört, so kann die Methode dazu dienen, Vanillin neben Piperonal zu bestimmen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 657—67. Oktober. Chem. Inst. der böhm. Hochschule in Prag.) WOY.

Hugo Ditz, *Zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen.* Die Veröffentlichung von RASCHIG (S. 783) veranlafst den Vf., auf seine mit CEDIVODA (Z. f. angew. Ch. **1899**. 873; C. **99**. II. 849) ausgearbeitete Brommethode hinzuweisen. Dieselbe ist allerdings nur auf reine Kreosolgemische anwendbar, bei diesen aber rasch genaue Resultate gebend. Das Verf. von RASCHIG ist auf Gemische mit bis 10% Phenol anwendbar. Bei höherem Phenolgehalte könnte man sich dadurch helfen, dafs man durch Zusatz einer bekannten Menge Metakresols den Phenolgehalt unter 10% erniedrigt. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1050—52. 16/10.) WOY.

C. H. Eckles, *Zur Fettbestimmung in der Sahne.* Es bürgert sich immer mehr ein, den Molkereien statt der Milch die abgeschleuderte Sahne zu Weiterverarbeitung zu übersenden. Behufs Bewertung dieser Sahne nach ihrem Fettgehalte mufste festgestellt werden, ob die Methode von BABCOCK auch auf Sahne anwendbar sei. Sie ist es ohne weiteres, wenn ein bestimmtes Gewicht Sahne mit einem vielfachen Gewicht W. verd. und in gewöhnlicher Weise untersucht wird. Will man die Sahnenmenge abpipettieren, so ist zunächst die erhöhte Viskosität der Sahne zu berücksichtigen. Die 17,6 ccm-Pipette wird am besten mit w. W. nachgespült. Eine zweite Fehlerquelle liegt in der erniedrigten D. der Sahne. Im Durchschnitt mehrerer Verss. hat Sahne mit 10% Fett D.: 1,021, 15%: 1,016, 20%: 1,011, 25%: 1,005, 30%: 0,999, 35%: 0,993, 40%: 0,987, 45%: 0,981, 50%: 0,973. Da die 17,6 ccm-Pipette unter Zugrundelegung der durchschnittlichen D. 1,032 18 g Milch liefern soll, so ist bei Sahne eine Umrechnung nötig. Es sind zu addieren bei 10—12% Fettgehalt 0,1% Fett, 13—14%: 0,2, 15—17%: 0,3, 18—20%: 0,4, 21—23%: 0,5, 24%: 0,6, 25%: 0,7, 26—27%: 0,8, 28—29%: 0,9, 30%: 1,0, 31%: 1,1, 32—33%: 1,2, 35%: 1,4, 36%: 1,5, 37%: 1,6, 38%: 1,7, 40%: 1,8% Fett. Alsdann stimmen die ermittelten Fettgehalte bei der Pipettierung und Wägung gut überein.

Die Sahne mufs frei von Luftblasen sein, sonst darf nur die Verdünnungsmethode nach Gewicht angewendet werden. Namentlich ist dieses bei saurer Sahne der Fall. Frisch zentrifugierte Sahne nimmt nach mehrstündigem Stehen scheinbar an Fett zu. Es ist dies eine Folge der Volumverminderung durch Entweichen der eingeschlossenen Luft. Beim Pasteurisieren tritt eine Konzentration durch Wasser-

Digitized by Google

verdamptung ein. (Sep.-Abz. von Iowa Agricultural College experiment. Station. Ames. **52**. 31—42. September.) Woy.

Fr. Bolm, *Bemerkungen zur Weinanalyse.* 1. Zur Bestimmung des spez. Gewichtes u. des Alkohols. Die käuflichen Weinpyknometer weichen um etwa ± 0,04 g von 50 g Inhalt ab. Statt das Pyknometer genau auf 50 zu aichen, operiert die Versuchsstation mit einer korrigierten Tara des Pyknometers, die erhalten wird, indem man vom Pyknometer + W. 50 g abzieht. Mit dieser Tara wird jetzt gearbeitet, als ob das Pyknometer genau 50 g fassen würde, und das für eine Fl. gefundene Gewicht nach Abzug der korrigierten Tara einfach verdoppelt. Es hat sich gezeigt, daſs die Pyknometer trotz vielfacher Benutzung weder ihren Wasserinhalt, noch ihr Gewicht so ändern, daſs die Änderung in der Weinanalyse auch nur im geringsten von Einfluſs wäre. — 2. Zur Extraktbestimmung. Die Worte der Vorschrift: „Bis zur dickflüssigen Beschaffenheit", sollten schärfer gefaſst werden und durch die ursprüngliche Vorschrift Möslinger's: „Sobald die Fl. so weit eingedampft ist, daſs sie sich beim Neigen der Schale nicht sofort, sondern erst nach kurzer Zeit in Bewegung setzt", ersetzt werden. Da der Extrakt sehr hygroskopisch ist, empfiehlt es sich, die Wägung in passend groſsen, flachen Wägegläschen vorzunehmen. Auch beim Trocknen des Glycerins sollte man darauf sehen, eine Gleichheit der angewendeten Trockenzellen, sowie auch der kleinen Zugöffnungen zu erhalten und die Gröſse der Trockengläschen genau festlegen. — 3. Zur Bestimmung der Mineralbestandteile. Das Überkriechen der bei der Veraschung von Süſsweinen sich stark blähenden Kohle läſst sich vermeiden, wenn man die Platinschale schräg stellt u. jeweilig nur den höheren, vom Extrakt eben noch benetzten Teil erhitzt und vom Rande her verkohlt. Bei der Befeuchtung mit Ammoncarbonat können durch Umsetzung von Ca- oder Mg-Sulfaten zu Carbonaten Verluste und Fehler entstehen. Nach dem Vorschlage von Roessing (Z. anal. Ch. **36**. 359; C. **97**. II. 218) ist eine Befeuchtung mit CO_2 gesättigtem W. vorzuziehen, meist aber überhaupt überflüssig. — 4. Über die angewendeten Normallösungen. Vf. giebt eine Tabelle, aus welcher bei Anwendung von $^1/_8$ n. Lauge die den verbrauchten Kubikzentimeter Lauge entsprechenden Werte Weinsäure bei der Gesamtsäurebestimmung entnommen werden können. — 5. Über die Zuckerbestimmung. Die Wägungsform des ausgeschiedenen Kupfers als CuO hat sich bewährt. Eine Reinigung der Weine mit Tierkohle oder Bleiessig wird in der Versuchsstation nicht vorgenommen, selbst recht beträchtliche Mengen Gerbstoff erwiesen sich als nicht störend. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 667—76. Oktober. Geisenheim.) Woy.

W. Lippert und **H. Reissiger**, *Über Säure- und Verseifungszahlen einiger Kopale.* Vff. ergänzen die Angaben von Dieterich's „Analyse der Harze", indem sie die bei Unters. einer Reihe von Kopalen erhaltenen Säure-, Verseifungs- und Ätherzahlen mitteilen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1047—50. 16/10. Halle u. Cöthen.) Woy.

Karl Dieterich, *Die Wertbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des deutschen Arzneibuches IV.* Vf. begrüſst die Einführung quantitativer Prüfungen bei Beurteilung der Harze in dem neuen Arzneibuch als einen groſsen Fortschritt, wenn auch zugegeben werden muſs, daſs die groſsen Hoffnungen, welche Vf. selbst vor Jahren auf die neuere Chemie der Harze zu Gunsten der Harzanalyse setzte, sich bis heute vorläufig nur zum geringen Teil erfüllt haben. Die reine Chemie und ihr gegenüber die in der Technik fuſsende Analysewertbestimmung verfolgen eben so verschiedene Zwecke, daſs beide noch lange nebeneinander werden ausgebaut werden müssen, bis sich für die Harze rationelle Wertbestimmungen werden ausarbeiten lassen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1079—82. 23/10. Helfenberg.) Woy.

H. Mennicke, *Beiträge zur technischen Knochenfettanalyse und Gewinnung.* Durch Benzinextraktion gewonnenes Knochenfett sollte höchstens 3% an Verun-

Digitized by Google

reinigungen, d. h. W. und Asche enthalten. Die Wasserbestimmung wird vorgenommen, indem man 5 g in flacher Nickel- oder Glasschale bei 105° bis zur Gewichtskonstanz trocknen, die fast stets in 6 Stunden eingetreten ist. Hierbei wird auch das noch vorhandene Bzn. ausgetrieben und als W. in Rechnung gestellt. Als fremde Beimengungen sind Schmutz vorhanden, sowie Kalkseifen, deren Menge im Extrakte je nach dem angewandten Extraktionsmittel und der Acidität des Fettes wechselt. Ein Teil des Kalkes ist auch als milch-, bezw. buttersaures Salz vorhanden. Die Extrakte mit Ä. sind die reinsten, die mit Chlf. und Tetrachlorkohlenstoff am unreinsten, Bzn. empfiehlt sich für den Grofsbetrieb am meisten. Bei der Analyse von Knochen zur Bestimmung ihrer Fettgehalte ist es ratsam, nur Ä. zu verwenden und eine Aschenbestimmung des Extraktes anzuschliefsen. Für die Reinfettbestimmung ist die Methode von SHUKOFF und SCHESTAKOFF (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**. 5; C. **98**. I. 864) recht brauchbar. Von Fremdfetten kommen in Betracht Pferdefett, Klauenöl und Lederfett, d. i. ein Gemisch von Thran, Talg, Degras etc. Der Nachweis wird mit Hilfe der Jodzahl geführt, welche bei reinen Knochenfetten zwischen 44 und 62 liegt, im Mittel 53 ist, bei Pferdefett 79, Pferdefufsöl 74, Talg 42, Klauenöl 68—74, Thran über 100. (Chem.-Ztg. **24**. 917—18 u. 923—24. 20/10. u. 24/10.) WOY.

Neue Patente.

Kl. 12i. Nr. 115988 vom 11/11. 99 [14/11. 1900].

M. Goldschmidt, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Kaliumbicarbonat.* Die Darst. des Bicarbonats durch Einleiten von CO_2 in konz. Carbonatlsg. oder über angefeuchtetes Carbonat liefert nur schlechte Resultate, dagegen soll durch Verwendung des Monohydrats, $K_2CO_3 + H_2O$, eine glatte u. schnelle Überführung, sogar sehr heftig, wenn man das Salz oder die zur Aufnahme bestimmte CO_2 auf etwa 60° C. erwärmt, in das Bicarbonat erzielt werden. Das Monohydrat erhält man, wenn man eine möglichst konz. Lsg. des Carbonats unter gutem Rühren bei gelindem Feuer so lange abdampft, bis eine beinahe trocken erscheinende M. restiert, welche aus einer Menge kleiner, weicher Krystalle besteht. Die Kohlensäure kann im reinen, wie im verd. Zustande (Generator-, Ofen-, Quellgase) über das Monohydrat geleitet werden. Die vorteilhafte Erwärmung des Monohydrats kann durch Beimischung von Substanzen, welche sich in Berührung mit CO_2 erhitzen, (wie Ätzkali, Ätzkalk [wenn nicht reines Bicarbonat dargestellt werden soll, sondern es sich mehr um die Absorption der CO_2 handelt]), erreicht werden.

Kl. 12o. Nr. 115252 vom 27/10. 99. [9/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 99469 vom 23/2. 98.; C. **99**. I. 238.)

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dimethyläthylcarbinolchloral.* Das Dimethyläthylcarbinolchloral wird gemäfs dem Patent 99469 aus Chloral u. Amylenhydrat, gemäfs dem Patent 115251 (vgl. S. 1141) aus Amylenhydrat u. Chloralhydrat dargestellt. Es läfst sich nun auch gemäfs der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + (CH_3)_2 > C : CH \cdot CH_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

wenn man *Chloralhydrat* mit *Amylen* bei Ggw. von Kondensationsmitteln, wie wss. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure behandelt.

Kl. 12o. Nr. 115287 vom 14/11. 99. [9/11. 1900].

Martin Freund und **Robert Niederhofheim**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von p-Dinitrostilben.* Durch Behandlung von p-Dinitrostilben mit alkoh. Schwefelammonium unter Druck bei 100° nach STRAKOSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 329) erhält man nur wenig p-Diamidostilben, da hauptsächlich andere Reduktions-

Digitized by Google

prodd. wie p-Nitroamidostilben entstehen. Auch mit wss. Schwefelammonium werden nur geringe Ausbeuten erzielt. *p-Dinitrostilben* läfst sich dagegen leicht u. in guter Ausbeute in *p-Diamidostilben* überführen, wenn man zur Reduktion Schwefelnatrium oder Schwefelkalium in wss. Lsg. anwendet.

Kl. 12o. Nr. 115516 vom 26/2. 98. [15/11. 1900].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd aus dem bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols neben o-Nitrobenzylchlorid entstehenden o-Chlorbenzylchlorid.* Das bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols neben o-Nitrobenzylchlorid entstehende o-Chlorbenzylchlorid wird gemäfs Patent 110010 (C. **1900**. II. 460) in Form des Esters oder des Alkohols isoliert behufs Überführung in den o-Chlorbenzaldehyd. Die Gewinnung des o-Chlorbenzaldehyds kann auch nach dem Verf. der Patente 91503, 92084 und 97847 (vgl. C. **97**. I. 1007; II. 456; **98**. II. 896) erfolgen, indem man das rohe Chlorierungsöl nach dem Waschen mit Anilin oder den in jenen Patenten genannten Aminen bis zur Vollendung der Umsetzung in die Anilidverbb. erhitzt. Das nach dem Abtreiben des o-Nitrotoluols und der Entfernung des überschüssigen Amins gewonnene Gemisch der Anilidverbb. wird oxydiert und das Gemisch von o-Nitrobenzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd nach dem Verfahren des Patents 110010 durch Dest. mit Wasserdampf zerlegt.

Kl. 12p. Nr. 115253 vom 20/2. 1900. [9/11. 1900].

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Guanidin- und eines Pyrimidinderivats.* Bei der Einw. von Guanidin auf Cyanessigester entstehen zwei isomere Derivate des Guanidins, nämlich *Cyanacetylguanidin* und *Imidomalonylguanidin (2,4-Diamino-6-oxypyrimidin)*:

$$\text{I.}\quad HN:C(NH_2)_2 + (COOC_2H_5)CH_2\cdot CN = C_2H_5O + HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN.$$

$$\text{II.}\quad HN:C\langle\begin{matrix}NH\cdot CO\\ NH_2(CN)\end{matrix}\rangle CH_2 \rightarrow HN:C\langle\begin{matrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot C(:NH)\end{matrix}\rangle CH_2.$$

Beim Zusammenbringen molekularer Mengen Guanidin und Cyanessigester in alkoh. Lsg. tritt Erwärmung ein, u. nach kurzer Zeit scheidet sich Cyanacetylguanidin ab; es bildet mit SS. krystallisierende, meist ll. Salze. Aus der vom Cyanacetylguanidin abfiltrierten alkoh. Lsg. gewinnt man durch Eindampfen das Diaminooxypyrimidin in feinen, glänzenden Nädelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus W. ein Molekül Krystallwasser enthalten. Einfacher scheidet man die Base aus der alkoh. Lsg. mit verd. Schwefelsäure als in W. swl. Sulfat $(C_4H_6N_4O)_2H_2SO_4$ aqua ab.

Das Cyanacetylguanidin geht in das Diaminooxypyridin über, wenn man es auf etwa 200° erhitzt oder mit SS. oder besser mit Alkalien behandelt.

Kl. 12p. Nr. 115517 vom 15/1. 1900. [13/11. 1900].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion.* Entgegen den Angaben der Patentschrift 96362 (C. **98**. I. 1251) entsteht bei der elektrolytischen Reduktion des Tropinons nicht nur Tropin, sondern auch *ψ-Tropin* in erheblichen Mengen. Die besten Ausbeuten an Psitropin (etwa 50% des angewandten Tropinons) erhält man bei der Reduktion in saurer, zweckmäfsig schwach saurer Lsg., doch bildet sich auch Psitropin bei der Reduktion in alkal. Lsg., z. B. bei dem in der Patentschrift 96362 angegebenen Beispiel etwa 21%. Die Trennung des Psitropins von dem Tropin erfolgt am besten durch Eindampfen der leicht sauren (bezw. angesäuerten) Kathodenlaugen, Übersättigung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, Ausäthern der alkal. Lsg. und Eindampfen des getrockneten äth. Extraktes auf ein geringes Volum. Das in Ä. swl. Psitropin scheidet sich beim Stehen schön krystallisiert in fast reinem Zustande ab.

Schlufs der Redaktion: den 12. November 1900.

Digitized by Google

Klasse:

aus kohlenwasserstoffhaltigen —; Zus. z. Patent 106336. Eduard Blass, Essen a. d. Ruhr. 28/11. 99.

39b. M. 16816. **Kautschuk**, Verfahren zum Entvulkanisieren von —. Arthur Hudson Marks, Akron, Ohio, V. St. A. 29/5. 99.

49f. S. 13805. **Aluminium**, Verfahren zum Verbinden von — mit Gusseisen, Stahl od. Schmiedeeisen. Société Internationale des Usines & Fonderies d'Aluminium (Société Anonyme), Brüssel, Belgien. 22/6. 1900.

49f. Sch. 16052. **Aluminium**, Verfahren zur Vorbereitung von aus — geprägten Gegenständen zum Löten mit Zinn. Ernst Schneider, Lüdenscheid. 2/6. 1900.

78b. D. 10144. **Zündmasse**, Verfahren zur Herstellung einer — für Streichhölzer. Franz Deissler, Berlin. 3/10. 99.

89d. N. 4735. **Melasse**, Verfahren zur Gewinnung des Zuckers in Form von Krystallen und von — aus Nachprodukten in einer Operation. Kurt von Niessen, Berlin. 16/3. 99.

22. November 1900.

8i. H. 23576. **Wasserdichtmachen**, Verfahren zum — von Faserstoffen durch unlösliche Schwermetall-Wolframate und Öl- oder Fettsäuren od. dgl. Dr. George Grant Hepburn, Schlüsselburg bei St. Petersburg. 16/2. 1900.

8k. F. 12370. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zum Färben von — in der Küpe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/11. 99.

12g. N. 4949. **Katalytische Substanzen**, Verfahren zur Herstellung von druckfesten und widerstandsfähigen Trägern für —. Hermann Neuendorf, Berlin. 27/10. 99.

12o. H. 21474. **Jonon**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 73089. Haarmann & Reimer, Holzminden. 9/1. 99.

12o. K. 18771. **2,6-Dimethyl-2,5-octdienal(8)**, Verfahren zur Darstellung des — aus Methylheptenon; Zusatz z. Anm. K. 17685. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 2/11. 99.

12o. K. 18945. **o-Uramido-p-oxybenzoësäure** (NH_2-CO-NH:OH:COOH-1:2:5), Verfahren zur Darstellung von — und ihrer Ester. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 15/12. 99.

12o. W. 14947. **Chlormethylmenthyläther**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Edgar Wedekind, Tübingen. 6/3. 99.

12q. F. 12985. **p-Diamidodiphenylamin-m-monosulfosäure**, Verfahren zur Darstellung der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/6. 1900.

22i. E. 6928. **Gelatinefolien**, Verfahren zur Herstellung unlöslicher —. Erste Offenbacher Gelatine-Folien-Fabrik, Koch & Liebmann, Offenbach a. M. 4/4. 1900.

22i. Sch. 15898. **Gelatine**, Ausflussvorrichtung für zum raschen Erstarren zu bringende, flüssige — u. dgl. Schill & Seilacher, Stuttgart. 21/4. 1900.

49i. B. 24587. **Elektrodenplatten**, Verfahren zur Herstellung von — für elektrische Sammler. Robert Ritter von Berks, Wien und Julius Renger, Bélabánya, Ungarn. 15/4. 99.

49i. M. 18348. **Stahlblech**, Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder — mit einem einseitigen od. beiderseitigen Überzuge von Kupfer. Edouard Martin, Paris. 30/6. 1900.

58i. W. 16350. **Kleber**, Verfahren zur Verarbeitung von — durch Behandlung mit Wasserdampf. Dr. L. Wenghöffer, Berlin. 1/6. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

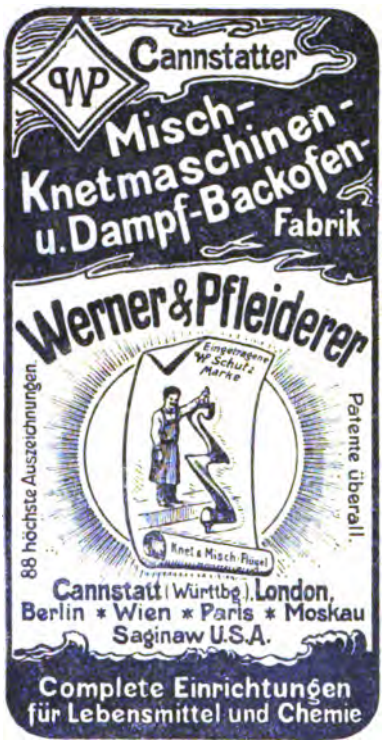
Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Photochemie.

Zur Mitausarbeitung (Rathertheilung) einer Weltsache (Massenartikel) **tüchtiger Berliner Fachmann** gewünscht; nur kl. Mängel noch zu beseitigen. Financirung gesichert. Fabricirung sofort. Gefl. Offert. nebst Ansprüchen sub **J. N. 3080** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.** Discretion zugesichert.



R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Dr. chem., mehr. Jahre Praxis in der chem. Branche, mit ausgedehnten Verbindungen und Capital, sucht für Belgien Vertretungen Iter chem. Fabr. od. ähnl. Artikel. Off. sub **A. G. Bureau du „Jour", Verviers.**

Die Herren **Masson u. Tillière,** Inhaber der **D. R.-P. 95642** und **Zusatz 98680,** betreffend

„Darstellung von Borax"

wünschen mit Interessenten für die Verwerthung der Patente in Unterhandlung zu treten. Gefl. Anfragen an **C. Kesseler, Patentbureau, Berlin NW. 7,** Dorotheenstr. 32.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 23.
S. 1169—1192.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. S. Tanatar, Die Verbrennung der Gase 1169. — W. Lash Miller und Frank B. Kenrick, Quantitative Vorlesungsversuche über Elektrochemie 1169. — R. A. Lehfeldt, Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck 1169. — N. T. M. Wilsmore, Über Elektrodenpotentiale 1170. — W. Ostwald, Über die absoluten Potentiale der Metalle etc. 1171. — J. E. Trevor, Beziehungen zwischen thermodynamischen Fundamentalfunktionen 1171. — A. Ponsot, Gesetz der Moduln etc. 1171. — Berthelot u. Delépine, Über die Verbrennungswärmen leichtflüchtiger Flüssigkeiten 1171. — Berthelot, Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen von Jodverbb. 1171. — G. Bruni u. P. Berti, Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate 1171. — Rud. Wegscheider, Allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme 1171. — John S. Townsend, Die Diffusion von Ionen in der Luft, die durch radioaktive Stoffe, ultraviolettes Licht und Spitzenentladungen erzeugt sind 1172. — Horace T. Brown u. F. Escombe, Statische Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten in Beziehung zur Assimilation und dem Transport des Kohlenstoffs in den Pflanzen 1172. — Lord Rayleigh, Zähigkeit von Gasen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur 1172. — G. Bruni, Über feste Lösungen von Gemischen aus drei Stoffen 1173. — Berthelot, Unterscheidung von Gasübersättigungen physikalischer und chemischer Natur 1173. — L. Bruner und St. Tolloczko, Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 1174. — G. N. Lewis, Eine neue Auffassung von thermischen Druck etc. 1174. — R. A. Lehfeldt, Elektrolytischer Lösungsdruck. Antwort auf die Kritik des Hrn. F. Krüger 1175.

Organische Chemie. Ferd. Tiemann, Über die beiden Campholytsäuren etc. 1175; Eigentümliche Aufspaltung des Campherringes 1177; Die Konstitution der β-Camphernitrilsäure 1178. — Mario Betti, Addition von Aldehydaminbasen an die Naphtole 1178; Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen β-Naphtol, Aldehyden und Aminen 1179. — E. Votoček und V. Prič, Die Zuckerbestandteile des Xanthorhamnins etc. 1180. — Béla v. Fenyvessy, Über das Schicksal einiger isomeren Oxychinoline im Tierkörper 1180. — Leo Stuchlik, Über Papaverinol 1181.

Pharmazeutische Chemie. Utz, Zur Imprägnierung und Untersuchung antiseptischer Verbandstoffe 1181. — G. Gaebler, Zusammensetzung des Crurins 1182. — Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 1182.

Digitized by Google

Agrikulturchemie. F. Malmêjac, Über den Wert der alten Alluvionen als Filter 1183. — F. W. Dafert u. O. Reitmair, Bewertung des Thomasschlackenmehles 1183. — V. Schenke erhebt gegen die von Dafert und Reitmair ausgesprochenen Anschauungen Einwand 1184. — F. W. Dafert, Bewertung des Thomasschlackenmehles 1184.

Mineralogische und geologische Chemie. E. Wiener, Über den Ischler Salzbergschlamm 1185. — J. E. Spurr, Skapolithfels von Alaska 1185. — Puaux, Analyse der Thermalwässer von Djebel Achkel 1185. — E. Ludwig u. Th. Panzer, Über die Gasteiner Thermen 1186; Über die Therme von Monfalcone 1186.

Analytische Chemie. Giulio Morpurgo, Eine praktische Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers 1186. — Jules Wolff, Neuer Indikator für die Acidimetrie 1187. — Marpmann, Über die biochemische Arsenreaktion 1187. — T. Ulke, Rasches Verfahren zur Bestimmung des Kalkes in den Hochofenschlacken 1187. — Fred Ibbotson u. Harry Brearley, Die Bestimmung von Mangan und Chrom in Wolframlegierungen 1187. — Langer, Die Hampe'sche Methode zur Bestimmung des Bleigehaltes in den Wäschabgängen der königlichen Friedrichsgrube 1188. — Margulies, Über die Neumann'sche Modifikation der Fischer'schen Phenylhydrazinprobe zum Nachweise von Zucker im Harne 1188. — W. Kaupitz, Zum Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft 1189. — E. Mascart, Arbeitsvorschrift, betr. die Untersuchung von Zucker für die Laboratorien des Französischen Finanzministeriums 1189. — D. Vitali, Über die Art, Rostflecken von Blutflecken zu unterscheiden, und über den Nachweis dieser in jenen 1189.

Neue Patente 1189.

Namenregister.

Berthelot 1171. 1173.
Berti, P. 1171.
Betti, M. 1178. 1179.
Brearley, H. 1187.
Brown, H. T. 1172.
Bruner, L. 1174.
Bruni, G. 1171. 1173.
Dafert, F. W. 1183. 1184.
Delépine 1171.
Escombe, F. 1172.
Fenyvessy, B. v. 1180.
Frič, V. 1080.
Gaebler, G. 1182.
Ibbotson, F. 1187.
Kaupitz, W. 1189.
Kenrick, F. B. 1169.
Kerschbaum, M. 1175. 1177.
Langer 1188.
Lehfeldt, R. A. 1169. 1175. 1176.
Lemme, G. 1177.
Lewis, G. N. 1174.
Ludwig, E. 1186.
Malmêjac, F. 1183.
Margulies 1188.
Marpmann 1187.
Mascart, E. 1189.
Miller, W. L. 1169.
Morpurgo, G. 1186.
Ostwald, W. 1171.
Panzer, T. 1186.
Pelikan 1181.
Ponsot, A. 1171.
Puaux 1185.
Rayleigh, L. 1172.
Reitmair, O. 1183.
Schenke, V. 1184.
Speroni, C. 1178.
Spurr, J. E. 1185.
Stuchlik, L. 1181.
Tanatar, S. 1169.
Tiemann, F. 1175. 1177. 1178.
Tigges, H. 1175. 1176. 1178.
Tolloczko, S. 1174.
Townsend, J. S. 1172.
Trevor, J. E. 1171.
Ulke, T. 1187.
Utz 1181.
Vitali, D. 1189.
Votoček, E. 1180.
Wegscheider, R. 1171.
Wiener, E. 1185.
Wilsmore, N. T. M. 1170.
Wolff, J. 1187.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 26. November 1900.

121. S. 13525. **Kaliummagnesiumkarbonat**, Verfahren zur Darstellung von —. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt b. Stassfurt. 4/4. 1900.

121. S. 13553. **Kaliumkarbonat**, Verfahren zur Darstellung von — aus Kaliummagnesiumkarbonat. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt bei Stassfurt. 12/4. 1900.

12o. L. 11637. **Benzaldehyd-o-sulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. zum Pat. 115410. Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Manchester. 29/9. 97.

12q. T. 6874. **Amidosalicylsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Joseph Turner, Turnbridge, Huddersfield, Grfsch. York, Engl. 1/11. 99.

16. G. 14581. **Phosphate**, Verfahren zur Gewinnung von zweibasischem phosphorsaurem Kalk aus natürlichen calcium-karbonatreichen —. Raoul Eugène Ghislain, Mons, Belgien. 28/5.1900.

22d. F. 12232. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/9. 99.

Klasse:

48b. G. 14472. **Versilberung**, Verfahren zur — durch Eintauchen oder Anreiben; Zus. z. Anm. G. 13581. Dr. Christian Göttig, Wilmersdorf b. Berlin. 7/5. 1900.

29. November 1900.

12f. A. 7082. **Kohlensäure**, Verfahren zum Abfüllen flüssiger — aus Vorratgefässe in Verbrauchsgefässe. Aktien-Gesellschaft für Kohlensäure-Industrie, Berlin. 21/4. 1900.

121. B. 26254. **Schwefelsäureanhydrid**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Hans Briegleb, Berlin. 24/1. 1900.

26a. B. 26059. **Heizgas**, Verfahren und Apparat zur Erzeugung eines an Methan reichen stickstoffarmen —; Zus. z. Pat. 108336. Eduard Blass, Essen a. d. Ruhr. 16/12. 99.

29b. B. 27284. **Cellulosefäden**, Verfahren zur Darstellung von seidenähnlichen —. Dr. Emil Bronnert, Niedermorschweiler, Kreis Mülhausen i. E., Dr. Max Fremery u. Johann Urban, Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen. 9/7. 1900.

Digitized by Google

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 23. 5. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

S. Tanatar, *Die Verbrennung der Gase.* Werden elektrolytischem Knallgas auch nur 11—12% Propylen beigemengt, so ist das Gasgemisch nicht mehr entzündlich. Diese Erscheinung kann nicht darauf beruhen, daſs die Beimengung des fremden Gases die Verbrennungstemperatur unter die Entzündungstemperatur herabdrückt. Trimethylen wirkt ebenso wie Propylen. Vom Methan müssen 22—24%, vom Acetylen 50% dem Knallgas beigemengt sein, damit die Entzündung unmöglich wird. Wenn das Gasgemisch 8—10% Propylen enthält, so wird bei der Verpuffung der Wasserstoff fast gar nicht angegriffen. Das Propylen wird allein durch den Sauerstoff verbrannt und zwar nur zu Kohlenoxyd u. Wasser. Nach dem Prinzip der gröſsten Wärmeentwickelung hätte der Wasserstoff verbrannt sein müssen. Die Erscheinung ist also auf die gröſsere Reaktionsgeschwindigkeit des Propylens zurückzuführen. Die Verbrennung des Propylens erfolgt erst, wenn der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches groſs genug ist, um alles Propylen zu Kohlenoxyd und Wasser zu verbrennen. Ähnliches zeigt sich bei Gemischen von Methan mit Knallgas, wobei die Verbrennungsprodukte auch nur Kohlenoxyd und Wasser sind. Acetylen zeigt anderes Verhalten, wegen der explosiven Zers. unter Abscheidung von Kohle. (Z. physik. Ch. **35**. 340—42. 2/11. Odessa.) BODLÄNDER.

W. Lash Miller und **Frank B. Kenrick**, *Quantitative Vorlesungsversuche über Elektrochemie.* Die Vff. haben die Absicht gehabt, einen App. zu konstruieren, der die Beziehungen zwischen den chemischen und elektrischen Eigenschaften in durchsichtiger Weise auf gröſsere Entfernungen zu demonstrieren gestattet. Zu dem Zwecke ist die Einrichtung getroffen, daſs Ohm, Mho, Volt und Ampère direkt abgelesen werden können. Die Vff. beschreiben im besonderen das nach dem D'ARSONVAL'schen Prinzip konstruierte Galvanometer, die Vorrichtung zur Regulierung des Widerstandes und zur Bethätigung des Zeigers, die Hilfswiderstände und ferner die Art der Umschaltung, wenn die Funktion des Instruments verändert wird (z. B. vom Voltmeter zum Ohmmeter).

Die verschiedenen Verss. beziehen sich auf die Demonstration der Erscheinungen der Elektrolyse, des Leitvermögens, der elektromotorischen Kraft u. der Polarisation. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 599—618. Oktober. [Juli.] Toronto. Laboratory of the University.) BÖTTGER.

R. A. Lehfeldt, *Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck.* Durch einen Kreisprozeſs gelangt der Vf. zu einer Formel für die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, die auch für konz. Lagg. Geltung besitzen soll, und in welcher auf die Abweichungen des osmotischen Druckes vom BOYLE'schen Gesetz Rücksicht genommen ist. Der Vf. will namentlich den Nachweis erbringen, daſs die elektromotorische Kraft einer Kette vom gesamten osmotischen Druck des Salzes u. nicht blos von dem des Metallions abhängt. Der Lösungsdruck des Zinks wird vom Vf. statt 10^{19} nur zu 20000 Atmosphären berechnet und der Lösungsdruck der Alkalimetalle drei- bis viermal so hoch. Es folgt eine Zusammenstellung der älteren Messungen über elektromotorische Kräfte von Konzentrationsketten, von Zinksulfat

Digitized by Google

und von Zinkchlorid mit und ohne Überführung, sowie eine Mitteilung eigener Messungen. Der Vf. berechnet aus diesen Messungen, die Lagg. bis zu sechsfacher Normalität umfassen, nach seinen Formeln Werte für den osmotischen Druck und das Produkt PV, die etwa ebensolche Abweichungen von der durch das BOYLE'sche Gesetz geforderten Konstanz zeigen wie die komprimierten Gase, indem auch bei steigendem Druck das Produkt Druck und Volum bis zu einem Minimum sinkt, bei einem gewissen Druck den normalen Wert erreicht und bei weiterer Druckzunahme stärker anwächst. (Z. physik. Ch. **35**. 257—82. East London. Technical College. 2/11.)

BODLÄNDER.

N. T. M. Wilsmore, *Über Elektrodenpotentiale.* Aufgabe des Vf.'s war, aus den Angaben der Litteratur unter Ergänzung durch eigene Messungen die Potentiale der Metalle und einiger Nichtmetalle gegen Lagg. ihrer Verbb., die für die in Betracht kommenden Ionen normal sind, zu bestimmen. Dabei wurden alle Potentiale bezogen auf das Potential des Wasserstoffs von Atmosphärendruck gegen n. Lag. von Wasserstoffionen = 0. Es wurde eine Form der Wasserstoffelektrode angewandt, die schnelle und gute Einstellungen giebt. Dagegen ist die Einstellung einer Sauerstoffelektrode sehr langsam, und sie führt zu keinem konstanten Endwert. Das Potential der Knallgaskette erreicht sehr schnell den Wert 1,075 Volt, steigt aber bei längerer Benutzung bis auf etwa 1,119 Volt. Es findet sich nach längerer Benutzung an der Sauerstoffseite Wasserstoffsuperoxyd. Daſs dieses die Steigerung der Spannung verursacht, wird aber dadurch unwahrscheinlich, daſs ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd die Spannung herabsetzt. Es wurde das Potential der Wasserstoffelektrode in Lagg. von Salzsäure und Chlorkalium gegen die Normalkalomelelektrode gemessen und aus den Versuchen anderer Autoren berechnet. Für die Berechnung der Ionenkonzentration des Wasserstoffs in einer für HCl und KCl je $^1/_2$ n. Lag. wurde angenommen, daſs die Dissociation der Salzsäure die gleiche ist, wie in einer rein wss. Lag. von $^1/_2$ HCl ohne KCl. Als Mittelwert aller vorliegenden Bestimmungen ergab sich für das wie oben definierte Potential der Normalkalomelelektrode der Wert $-0{,}283 \pm 0{,}001$ Volt.

In folgender Tabelle stellt der Vf. die zuverlässigsten Mittelwerte der elektrolytischen Potentiale, d. h. der Spannungen der Elemente gegen Lagg. von n. Ionenkonzentration zusammen. Die eingeklammerten Zahlen wurden aus Bildungswärmen von Verbb. berechnet; sie sind deshalb nicht zuverlässig.

K	(+3,20)	Fe	+0,340	Hg	−0,750
Na	(+2,82)	Tl	+0,322	Ag	−0,771
Ba	(+2,82)	CO	+0,232	Pd	$<-0{,}789$
Sr	(+2,77)	Ni	+0,228	Pt	$<-0{,}863$
Ca	(+2,56)	Sn	$<+0{,}192$	Au	$<-1{,}079$
Mg	(+2,54)	Ph	+0,148		
Mg	+1,491?	H	$\pm 0{,}0$	Fl	(−1,96)
Al	+1,276?	Cu	−0,329	Cl	−1,417
Mn	+1,075	As	$<-0{,}293$	Br	−0,993
Zn	+0,770	Bi	$<-0{,}391$	J	−0,520
Cd	+0,420	Sb	$<-0{,}466$	O	−1,119?

Es wurde geprüft, ob Platinelektroden, die mit Luft umspült sind, konstante Potentiale geben. Das ist nicht der Fall. Gegen die Merkurosulfatelektrode in n. Schwefelsäure ist die Spannung der Luftelektrode −1,042, gegen dieselbe Elektrode in doppeltnormaler Schwefelsäure ist sie −1,058 und gegen die $^1/_2$ n. Kalomelelektrode hat die Luftelektrode in $^1/_2$ KOH −0,209 Volt. Als brauchbare Meſselektroden erwiesen sich dagegen kathodisch-polarisierte kurze platinierte Platinspitzen. Ihre Spannung gegen die Normalwasserstoffelektrode variierte je nach der polarisierenden

Digitized by Google

Spannung von 1,2—1,3 zwischen 0,035 und 0,050 Volt. Es wurden ferner bestimmt, die Einzelpotentiale von Zink in Lgg. verschiedener Konzentration von Zinksulfat, Zinkchlorid, Schwefelsäure + Zinksulfat und von Kalilauge mit Kaliumzinkat. Ebenso wurden die Potentiale von Kadmium, Thalium, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber und Bleisuperoxyd in Lgg. verschiedener Zus. und verschiedener Konzentration teils von dem Vf. gemessen, teils aus anderen Ergebnissen berechnet. (Z. physik. Ch. **35**. 291—332. 2/11. Göttingen. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

BODLÄNDER.

W. Ostwald, *Über die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden.* Gegen die von NERNST vorgeschlagene u. von WILSMORE in der vorstehenden Arbeit benutzte Beziehung aller Einzelpotentiale auf die Wasserstoffelektrode in normaler Lsg., deren Spannung Null gesetzt wird, verteidigt der Vf. die von ihm eingeführte Beziehung der Einzelpotentiale auf die Kalomelelektrode. Diese Elektrode ist leicht reproduzierbar, sie giebt konstante Werte, hat einen geringen Temperaturkoeffizienten und fast gar keinen Druckkoeffizienten. Bei der Wasserstoffelektrode ist nur der Temperaturkoeffizient klein, der Druckkoeffizient aber sehr groß und daher außer der Kenntnis des Atmosphärendrucks auch die der Wasserdampfspannung zur Auswertung nötig. Die Wasserstoffelektrode ist nur in saurer und alkal. Lsg. brauchbar, wodurch die Kombination mit neutralen Elektrolyten erschwert wird. Die Normalkalomelelektrode zeigt eine gewisse Unsicherheit, wegen der Umsetzung des Kalomels mit Alkalichloriden, wobei Merkuriverbb. entstehen. Von diesem Fehler ist aber die Zehntelnormalelektrode frei. Theoretisch hat die Kalomelelektrode den Vorzug, daß das wahre Potential des Quecksilbers gegen den Elektrolyten wenigstens sehr nahe bekannt ist. Der Potentialunterschied zwischen Quecksilber und normaler mit Kalomel gesättigter Chlorkaliumlsg. ist ziemlich genau 0,56 Volt, so daß dieser Wert, bezw. für die Zehntelelektrode 0,616 Volt, der als willkürlicher Wert festgesetzt ist, um nicht mehr als einige Millivolt von dem richtigen abweichen kann. Der Vf. rechnet die Werte der Einzelpotentiale, die WILSMORE zusammengestellt hat, auf absolute Potentiale um, unter Benutzung des von WILSMORE angegebenen Unterschiedes 0,283 zwischen der Wasserstoff- und der Normalkalomelelektrode. (Z. physik. Ch. **35**. 333—39. 2/11.) BODLÄNDER.

J. E. Trevor, *Beziehungen zwischen thermodynamischen Fundamentalfunktionen.* Eine auszugsweise Mitteilung des Inhaltes der Abhandlung ist nicht gut ausführbar. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 570—84. Okt. [April.] Cornell University.) BÖTTGER.

A. Ponsot, *Gesetz der Moduln. Thermochemische Moduln.* Der Vf. sucht auf thermomdynamischem Wege das Gesetz der thermochemischen Moduln abzuleiten, welches aussagt, daß die Bildungswärme einer binären Verb. in einer sehr verdd. Lsg. sich additiv ergiebt aus zwei für die Bestandteile der Verb. charakteristischen Größen, ohne daß dabei ein individueller Einfluß der Wechselwirkung zu Tage tritt. Die Unterschiede der Bildungswärmen der Verbb. AB und AC in sehr verdd. Lsgg. sind darnach eben so groß, wie die Unterschiede der Bildungswärmen $DB—DC$. (C. r d. l'Acad. des sciences **131**. 673—75. [22/10.*].) BODLÄNDER.

Berthelot u. Delépine, *Über die Verbrennungswärmen leichtflüchtiger Flüssigkeiten.* (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 289—96. Nov. — C. **1900**. I. 1058.) HESSE.

Berthelot, *Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen von Jodverbindungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 296—307. Nov. — C. **1900**. I. 1192.) HESSE.

G. Bruni u. P. Berti, *Über das Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate. II.* (Gaz. chim. ital. **30**. II. 317—26. — C. **1900**. II. 532.) ROTH.

Rud. Wegscheider, *Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen*

Digitized by Google

Kinetik homogener Systeme. Der Inhalt der Abhandlung wird am besten mit den Worten des Vf.'s wie folgt wiedergegeben (vgl. Z. physik. Ch. **30**. 586; C. **1900**. I. 389). Es wird eine allgemeine Form der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten in homogenen Systemen bei konstantem Volum entwickelt, welche alle Arten von Rkk. (Nebenwirkungen, Gegenwirkungen, Folgewirkungen, katalytische Wirkungen) umfaſst. Mit Hilfe dieser allgemeinen Darst. der Reaktionsgeschwindigkeiten wird untersucht, wie die Reaktionsgleichungen beschaffen sein müssen und welche Bedingungen aufserdem erfüllt sein müssen, damit 1. die Geschwindigkeiten zweier neben einander verlaufenden Rkk. in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen, 2. die Konzentration eines Stoffes unverändert bleibt, welcher durch neben einander verlaufende Rkk., teils gebildet, teils verbraucht wird, u. 3. die Mengenveränderungen zweier Stoffe in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen. Hiervon wird auf das konstante Umwandlungsverhältnis bei der SKRAUP'schen Cinchoninumlagerung Anwendung gemacht. Es wird gezeigt, wie die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei wechselndem Volum und insbesondere bei Gasen unter konstantem Druck aufzustellen sind. Die erhaltenen Formeln werden zur Berechnung der Verss. von BODENSTEIN über die B. von Wasserdampf aus Knallgas verwendet. (Monatshefte f. Chemie **21**. 693—786. [15/6.*] Wien. I. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

John S. Townsend, *Die Diffusion von Ionen in der Luft, die durch radioaktive Stoffe, ultraviolettes Licht und Spitzenentladungen erzeugt sind.* Es wurde der Diffusionskoeffizient berechnet aus dem Verlust an Leitfähigkeit, den ein Gas erleidet, wenn es durch Metallröhren geht. Die Verss., die der Vf. früher mit verschiedenen Gasen von atmosphärischem Druck ausgeführt hatte, wurden diesmal mit Luft von verschiedenen Drucken ausgeführt. Es ergab sich, daſs der Diffusionskoeffizient dem Druck umgekehrt proportional ist. Der Einfluſs des Wechsels der Temperatur wurde noch nicht bestimmt. Die Diffusion der Ionen, die durch ultraviolettes Licht erzeugt sind, ist etwa eben so schnell, wie wenn die Ionen durch radioaktive Stoffe entstanden sind. In trockener Luft ist die Diffusion gröſser als in feuchter Luft; für positive Ionen ist die Diffusion kleiner als für negative. Die Diffusion von Ionen, die durch Spitzenentladung erzeugt sind, variiert sehr mit den äuſseren Bedingungen; sie ist kleiner als die Diffusion der auf anderen Wegen erhaltenen Ionen. (Proc. Royal Soc. London **67**. 122—24. [14/6.*] Cambridge.) BODLÄNDER.

Horace T. Brown u. **F. Escombe**, *Statische Diffusion von Gasen u. Flüssigkeiten in Beziehung zur Assimilation und dem Transport des Kohlenstoffs in den Pflanzen.* Es wurde die Diffusion der Kohlensäure in ruhiger Luft gemessen, indem am Boden einer mit Luft gefüllten Röhre sich ein Absorptionsmittel befand und der Gehalt der Luft in den einzelnen Teilen der Röhren untersucht wurde. Dabei wurde der Einfluſs von engeren Diaphragmen die das Lumen der Röhre einengen, sowie von sehr kleinen Absorptionsgefäſsen geprüft, die in dem Luftraum verteilt waren. Die Unterss. wurden vorzugsweise im pflanzenphysiologischen Interesse unternommen. (Proc. Royal Soc. London **67**. 124—28. [14/6.*].) BODLÄNDER.

Lord Rayleigh, *Über die Zähigkeit von Gasen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.* In Fortführung der früheren Unterss. (Proc. Royal Soc. London **66**. 68; C. **1900**. I. 752) beobachtete der Vf., daſs für das *Helium*, welches DEWAR aus dem Gase der Quellen von Bath dadurch abgeschieden hatte, daſs es von flüssigem Wasserstoff nicht kondensiert wird, der Einfluſs der Temperatur auf die Zähigkeit zwischen Zimmertemperatur und 100° derselbe ist, wie für Wasserstoff. Faſst man die Zähigkeit als proportional einer Potenz der absoluten Temperatur auf, so ist diese Potenz für Wasserstoff u. Helium 0,681. Vielleicht ist aber die theoretische Formel von SUTHERLAND anwendbar, wonach die Zähigkeit der Funktion $T^2/(1 + c/T)$ pro-

Digitized by Google

portional ist, wo T die absolute Temperatur ist, während c die folgenden empirischen Werte besitzt:

Luft	Sauerstoff	Wasserstoff	Helium	Argon
111,3	128,2	72,2		150,2.

(Proc. Royal Soc. London **67**. 137—39. [21/6.*].) BODLÄNDER.

G. Bruni, *Über feste Lösungen von Gemischen aus drei Stoffen.* An der Hand der Phasenregel werden die Schmelzpunktkurven diskutiert, die in Gemischen aus drei Komponenten auftreten können. Je nachdem alle drei Komponenten vollkommen oder unvollkommen isomorph sind, oder mit einander Additionsverbb. geben, oder sich weder isomorph mischen, noch Additionsverbb. geben oder zu zweit dem einen dieser drei Typen angehören, während die dritte Komponente im Verhältnis zu den beiden anderen einem anderen Typus zuzurechnen ist, werden sechs Typen ternärer Mischungen diskutiert, u. durch schematische Kurven erläutert. Ein siebenter Fall ist gegeben, wenn zwei Bestandteile eine Additionsverb. geben, die mit dem dritten Bestandteile isomorph ist. Die Erscheinungen in Mischungen aus drei Stoffen sind für das Studium des Verhaltens ternärer Legierungen von Wichtigkeit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 232—41.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Unterscheidung von Gasübersättigungen physikalischer und chemischer Natur.* Als Gasübersättigung physikalischer Natur ist eine solche zu bezeichnen, bei der die gasförmige Verb. schon fertig in der Lsg. vorhanden ist, u. bei der sich nur die Gasentwickelung verzögert hat. Chemischer Natur ist die Gasübersättigung, wenn das Gas aus einer labilen Verb. erst entsteht. Ein Beispiel der ersten Art ist eine übersättigte Lsg. von Kohlensäure, ein Beispiel der zweiten Art ist eine Wasserstoffsuperoxydlsg. Ein Unterschied beider Arten von Lsgg. besteht darin, daſs bei Aufhebung der Übersättigung im ersten Falle Abkühlung im anderen Wärmeentw. eintritt. Diesen Unterschied benutzt der Vf., um zu prüfen, ob die von BAEYER (S. 940) ausgesprochene Ansicht richtig ist, daſs bei der *Einw. von Permanganat auf Wasserstoffsuperoxyd* in der Kälte die Gasentwickelung nur infolge einer gewöhnlichen Übersättigung verzögert wird, oder ob, wie der Vf. annimmt, dabei eine sauerstoffreichere Zwischenverbindung der Formel H_2O_3 entsteht, die sich nur allmählich zersetzt.

Versuche über die durch Einwerfen von Platinschwamm in Wasserstoffsuperoxydlsgg. hervorgerufene unter Zers. eintretende Wärmeentw. ergaben, daſs die Kurven der Gasentw. und der Wärmeentw. sehr ähnlich sind. Übrigens hat auch die Kurve der Gasentw. aus einer rein physikalisch übersättigten Gaslsg. dieselbe Gestalt, so daſs man auf diesem Wege zwischen chemischer und physikalischer Übersättigung nicht unterscheiden kann. Die Wärmeentw. in einer schwefelsauren Lsg. von äquivalenten Mengen Permanganat und Wasserstoffsuperoxyd bei der Gasentw. kann auch bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet werden, wenn die Lsgg. für die beiden Stoffe sehr verdünnt sind. Löst man das Wasserstoffsuperoxyd u. das Permanganat getrennt in Schwefelsäure der Formel $H_2SO_4 + 3H_2O$, schichtet bei etwa 20° die eine Lsg. über die andere und schwenkt ganz vorsichtig um, so kann man eine Entfärbung der Mischung ohne Gasentw. beobachten. Wenn man dann den Gang des Thermometers während der auf Zusatz von etwas Platinschwamm eintretenden Gasentw. beobachtet und vergleicht mit dem Gange in einer ganz gleich zusammengesetzten Mischung, aus der aber der Sauerstoff schon entwichen ist, so erkennt man, daſs die erste Lösung eine stärkere Erwärmung aufweist. Der Temperaturunterschied müſste, wenn die vollständige Reaktion zwischen Permanganat und Wasserstoffsuperoxyd beobachtet wird, 0,076° betragen. Es wurde beobachtet, daſs die Temperatur, obwohl die Beobachtung erst nach der Vermischung u. Entfärbung

Digitized by Google

begann, um etwa 0,06° höher stieg, als in dem Kontrollgefäfs. Wenn man einen kleinen Überschufs von Permanganat angewendet hat, so bleibt die Mischung rosa gefärbt und ändert die Farbe auch während der Sauerstoffentw. nicht, was beweist, dafs das Wasserstoffsuperoxyd vollständig verbraucht war. Der Vf. schliefst, dafs die bei der Vermischung ohne Gasentw. erhaltenen Lgg. von Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd den Sauerstoff im Zustand einer unbeständigen Verb. enthalten, die vom Wasserstoffsuperoxyd verschieden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 637—46. [22/10.*].) BODLÄNDER.

L. Bruner u. St. Tolloczko, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.* NOYES und WHITNEY (Z. physik. Ch. **23**. 639; C. **97**. II. 694) haben die Annahme gemacht, dafs sie in ihren Verss. nicht die Geschwindigkeit der Auflösung selbst, sondern nur die der Diffusion der in direkter Berührung mit der festen Oberfläche immer gesättigten Lsg. gegen die ungesättigte Hauptmenge der Fl. gemessen haben. Auch die Vff. teilen diese Ansicht, welche dadurch gestützt wird, dafs sie für die Diffusionsformel $D = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$ in zahlreichen Verss. gute Konstanz fanden. Es bedeutet D die Geschwindigkeitskonstante für 1 qm Oberfläche, F die Oberfläche des festen Stoffes, C die Konzentration der gesättigten, x die der nach t Stunden lebhafter Rührung vorhandenen Lsg. Um F konstant zu machen, wurden statt der Stäbe Platten von bestimmter Oberfläche aus dem zu untersuchenden Material gegossen. Untersucht wurden: Benzoësäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Acetanilid, Gips. Die anfangs glatten Platten wurden während des Versuches rauh. Das bedeutet eine Vergröfserung der Oberfläche, welche die Auflösungsgeschwindigkeit hätte steigern müssen, wenn diese von der Geschwindigkeit abhänge, mit der sich an der Grenze festflüssig die Sättigung herstellt. Dafs die Werte für D trotz dieses möglichen Einflusses konstant blieben, beweist, dafs thatsächlich nur die Diffusions- nicht die wahre Sättigungsgeschwindigkeit gemessen wurde. Letztere zu messen scheint unmöglich. Dagegen gestattet die von den Vff. benutzte Methode, Diffusionskonstanten namentlich von wl. Stoffen auf einfachem Wege zu bestimmen. Eine Prüfung, ob die so bestimmten Diffusionskoeffizienten mit den auf anderen Wegen bestimmten übereinstimmen, haben die Vff. nicht unternommen. Temperaturerhöhung um 10° steigert den Wert der Konstanten bei Benzoësäure und Gips auf etwa das 1,8fache. (Z. physik. Ch. **35**. 283—90. Krakau. II. Chem. Lab. 2/11.) BODLÄNDER.

G. N. Lewis, *Eine neue Auffassung vom thermischen Druck und eine Theorie der Lösungen.* Es wird in der kinetischen Gastheorie angenommen, dafs die kinetische Energie des fortschreitenden Moleküls, also $^1/_2\, m\, u^2$, der absoluten Temperatur immer proportional ist, auch wenn der Druck der Gase sonst starke Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gase bedingt. Der Vf. macht die Annahme, dafs nicht diese Gröfse bei konstanter Temperatur unter allen Drucken konstant sei, sondern der Ausdruck $m\, u\, n$, wo m die Masse des Moleküls, n die Zahl der Moleküle und u ihre Geschwindigkeit bedeuten. Diesen Ausdruck bezeichnet der Vf. als den thermischen Druck einer Phase. Er ist immer gleich dem Drucke, den der Stoff ausüben würde, wenn er sich unter denselben Bedingungen wie ein vollkommenes Gas verhielte. Dagegen kann die mittlere kinetische Energie der forschreitenden Moleküle auch bei gleicher Temperatur unter verschiedenen Bedingungen verschieden sein. Die Annahme des Vf.'s befähigt ihn, die Gesetze der verd. Lgg. ohne Hilfshypothesen zu erklären. Die Erniedrigung des Dampfdruckes, der Löslichkeit und des Gefrierpunktes beruhen auf der Thatsache, dafs der gelöste Stoff zusammen mit dem Lösungsmittel den äufseren Druck und den Anziehungsdruck bedingen. Je gröfser unter sonst gleichen Umständen der thermische Druck des

Digitized by Google

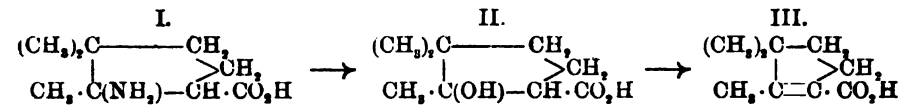
Gelösten ist, desto kleiner ist der des Lösungsmittels, u. somit vermindert eine Vermehrung des Gelösten das Bestreben des Lösungsmittels, in eine andere Phase, d. h. in die Gasphase, die feste Phase oder eine zweite flüssige Phase überzutreten. Der Vf. bespricht sodann die Abweichungen seiner Theorie von den Konsequenzen der Theorie von VAN DER WAALS. (Z. physik. Ch. **35**. 343—68. 2/11.) BODLÄNDER.

R. A. Lehfeldt, *Elektrolytischer Lösungsdruck. Antwort auf die Kritik des Hrn. F. Krüger.* (Vgl. S. 933.) Auch der Vf. faßt den Druck der in sehr kleiner Zahl vorhandener Ionen als einen statistischen, nicht als einen statischen auf, welche Bezeichnung nur durch einen Durckfehler sich in des Vf.'s Arbeit eingeschlichen hat. Er bestreitet aber, daß die geringe Zahl der Molekularstöße, die z. B. die Ionen des Palladiums in einer Lsg. in meßbarer Zeit ausüben, die schnell sich herstellende elektromotorische Kraft zwischen dem Palladium und seiner Lsg. bedingen können. Welchen Irrtum er bei der Berechnung der Mengen Zink begangen habe, die zur Herstellung der elektromotorischen Kraft zwischen Zink und seiner Lsg. in Lsg. gehen müssen, kann der Vf. nicht erkennen. (Z. physik. Ch. **35**. 369. 2/11.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Ferd. Tiemann, *Über die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure.* (Mitbearbeitet und veröffentlicht von **M. Kerschbaum** und **H. Tigges**.) Nach dem Vorschlage von NOYES bezeichnen die Vff. als α-Campholytsäure die von NOYES aus β-Campheraminsäure dargestellte flüssige Säure $C_9H_{14}O_2$, als β-Campholytsäure die aus dieser durch Behandeln mit Säuren erhältliche Säure vom F. 133,5°, für welche bisher auch die Namen camphotetische S., cis-Campholytsäure, Isolauronolsäure in Gebrauch waren.

I. α-Campholytsäure. (Bearbeitet von **M. Kerschbaum**.) Die Darst. dieser S. erfolgte nach dem Verf. von NOYES (Amer. Chem. J. **16**. 307. 502; C. **94**. I. 906; **95**. I. 50), wobei β-Campheraminsäure in Aminodihydrocampholytsäure (I.) verwandelt und aus letzterer mittels salpetriger S. Oxydihydrocampholytsäure (II.) und Campholytsäure (III.) gewonnen werden. Für diese Übergänge stellt NOYES die Formeln auf:



Diese Auffassung stützt sich darauf, daß in der Oxydihydrocampholytsäure wegen ihrer Schweroxydierbarkeit eine tertiäre OH-Gruppe und wegen ihrer Unfähigkeit, ein Lakton zu bilden, die β-Stellung von OH zu Carboxyl angenommen werden müsse. Diese Auffassung wird hinfällig durch die Beobachtungen der Vff., wonach bei der Einw. von salpetriger S. auf Aminodihydrocampholytsäure neben der Oxy- und der ungesättigten S. in guter Ausbeute ein Lakton entsteht, welches der Oxysäure entspricht, u. ferner durch den Abbau der Campholytsäure zur Dimethyltricarballylsäure (IV.). Hiernach ergiebt sich, daß sich OH zu CO_2H in γ-Stellung befindet, und der α-Campholytsäure die Formel V. zukommt.

Oxydihydro-α-campholytsäure, $C_9H_{16}O_3$, F. 132—133°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Eine 33%ige alkoh. Lsg. dreht im dm-Rohre +19° 20′. Die S. geht

Digitized by Google

beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 glatt in β-Campholytsäure über. — *Campholytolakton*, $C_9H_{14}O_2$. Campherähnliche Masse. F. 115—116°; Kp. 228—230°; Kp_3. 105 bis 108°. Beim Kochen mit Natronlauge wird das Lakton aufgespalten; die dabei entstehende Oxydihydrocampholytsäure besitzt mit Ausnahme des bei 121° liegenden Schmelzpunktes alle Eigenschaften der obigen bei der Diazotierung direkt entstehenden Oxydihydrocampholytsäure; beide Säuren geben beim Behandeln mit SS. kein Lakton, sondern die ungesättigte β-Campholytsäure. Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte beruht vielleicht auf sterischer Isomerie.

α-Campholytsäure, $C_9H_{14}O_2$. Wasserhelles Öl. Kp. 235—236° (unkorr.); Kp_6. 126—128°; Kp_{15}. 139—140°. Bei der Oxydation der Säure mit Permanganat verharzte der gröſste Teil, doch konnten aus dem Reaktionsprodukt die *Ketonsäure*

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{———}CH\cdot CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad >CH_2 \\ CH_3\cdot C(OH)-CO \end{array}$$

[prismatische Säulen, F. 192° (unter Zers.), wl. in k. W. u. Essigester), u. *Dioxydihydrocampholytsäure*,

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{———}CH\cdot CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad >CH_2 \\ CH_3\cdot C(OH)\text{—}CH(OH) \end{array}$$

(oktaëderähnliche Gebilde, F. 158°), isoliert werden. Bei der Oxydation der α-Campholytsäure mit Salpetersäure entsteht das *Anhydrid der Dimethyltricarballylsäure*, $C_8H_{10}O_5$, und daneben *Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$. Letztere entsteht, wie die Vff. durch besondere Verss. feststellten, durch Oxydation der β-Campholytsäure, in welche sich ein Teil der α-Campholytsäure umgelagert hat, bevor er der Oxydation anheimfällt.

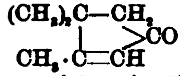
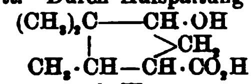
II. β-Campholytsäure. Für diese Säure bestätigen die Vff. die von Blanc (Ann. Chim. Phys [7] **18**. 181) aufgestellte Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{—}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad >CH_2 \\ CH_3\cdot C\text{=}C\cdot CO_2H \end{array},$$

mit welcher das Entstehen von Dimethylglutarsäure und das Nichtentstehen von Dimethyltricarballylsäure bei ihrer Oxydation im Einklang steht. Die Umwandlung von α- in β-Campholytsäure erklären die Vff. unter Vorbehalt durch Wanderung der Carboxylgruppe.

III. Lauronolsäure. (Bearbeitet von **H. Tigges.**) Die Unters. bringt einen Vergleich der nach verschiedenen Methoden hergestellten Lauronolsäuren. Bei der Darst. der Lauronolsäure durch Zers. der Aminodihydrolauronolsäure mittels salpetriger S. nach Noyes erhielten die Vff. als Nebenprodd. eine nichtflüchtige *Säure*, $C_9H_{18}O_3$, vom F. 105°, einen KW-stoff, *Laurolen*, C_8H_{14} (Kp. 121—122°; $D^{17,5}$. 0,8008: n_D = 1,44376. Drehung im 10 cm-Rohr +19,9°), und *Campholakton*, $C_9H_{14}O_2$. Die *Lauronolsäure* aus *Aminodihydrolauronolsäure*, welche von Noyes als *γ-Lauronolsäure* bezeichnet wurde, bildet ein hellgelbes Öl vom Kp_{12}. 130—132,5°; bei gewöhnlichem Druck ist sie nicht unzersetzt destillierbar. D^{20}. 1,0177; n_D = 1,47155. α_D^{20} schwankte zwischen +118° und +146°, was für das Vorliegen eines Gemisches optisch verschiedener Modifikationen spricht. Die Drehung der *Lauronolsäure* aus *Camphansäure* schwankte zwischen 110 und 188°, während *Lauronolsäure* aus *Bromcamphersäureanhydrid* konstant α_D^{19} = +199° zeigte. Letztere beiden Lauronolsäuren zeigten dieselbe Dichte und dasselbe Brechungsvermögen wie die γ-Lauronolsäure, sind aber bei gewöhnlichem Druck bei 240° fast unzersetzt destillierbar. Den Vff. gelang es, durch fraktionierte Krystallisation des rohen Calciumsalzes der γ-Lauronolsäure ein gut ausgebildetes Salz der Zus. $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$ zu isolieren, welches mit dem Salze der Lauronolsäure aus Camphansäure identisch ist. Bei der Einw. von Brom sowohl auf γ-Lauronolsäure, wie auch auf Lauronolsäure aus Camphansäure erhielten die Vff. nicht nur das von Aschan erhaltene Bromcampholakton vom F. 187°, sondern auch eine bei 185° schm. *Dibromdihydrolauronolsäure*, welche in ein bei 94° schm. *Isobromcampholakton*, $C_9H_{13}O_2Br$, übergeführt werden kann. Bei der Bromierung der γ-Lauronolsäure bildet diese Säure das Hauptprod. Beim

Digitized by Google

Erwärmen mit verd. Salpetersäure liefern alle Lauronolsäuren neben Oxalsäure das bei 171° schm. *Nitrocampholakton*, $C_9H_{13}O_4N$ (Proceedings Chem. Soc. **1898**. 111). Die Oxydation der Lauronolsäuren mit Permanganat führt zu einem Keton, $C_8H_{12}O$, Laurenon genannt, u. Dioxydihydrolauronolsäure, $C_9H_{16}O_4$. Das *Laurenon*, $C_8H_{12}O$, aus den verschiedenen Lauronolsäuren besitzt immer dieselben Eigenschaften. Es ist eine nufsartig riechende Fl., Kp$_{16}$. 92—95°, $D^{12,5}$. 0,9572, n_D = 1,48535. Optischinaktiv. Es bildet ein in Prismen vom F. 105—107° krystallisierendes *Oxim*, C_8H_{12}: NOH, und ein bei 159° schm. *Oxaminooxim*, $C_{13}H_{13}$(:NOH)·NH·OH. Letzteres ist in eine Nitrosoverb. überführbar, wonach die Gruppe NH·OH als an einem tertiären C-Atom haftend angenommen werden mufs. Die Konstitution des Laurenons kann demnach nur der Formel  entsprechen. Die *Dioxydihydrolauronolsäure*, $C_9H_{16}O_4$, aus γ-Lauronolsäure ist ölig, dagegen liefern die beiden anderen Lauronolsäuren eine und dieselbe bei 153—154° schm. *Dioxysäure*, $C_9H_{16}O_4$. Die weitere Oxydation der Dioxysäure führte zu keinem definierbaren Resultat; Camphoronsäure konnte in keinem Falle aufgefunden werden. Alle Lauronolsäuren lagern sich beim Kochen mit Säuren zu etwa 50% in dasselbe bei 50° schmelzende *Campholakton*, $C_9H_{14}O_2$, um, welches, wie oben erwähnt, auch bei der Darst. der γ-Lauronolsäure als Nebenprod. auftritt. Durch Aufspaltung mittels Alkalien entsteht daraus *Oxydihydrolauronolsäure*,  , vom F. 144—145°, welche entgegen den Angaben von Fittig und Woringer sehr wohl haltbar ist. Die Säure bildet ein wl. Cu-Salz. Beim Erwärmen mit etwas HCl geht die Säure in das Lakton zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2935—52. 29/10. [2/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Prager.

Ferd. Tiemann, *Über eine eigentümliche Aufspaltung des Campherringes.* (Mitbearbeitet und veröffentlicht von **G. Lemme** u. **M. Kerschbaum**.) Die Vff. unterwarfen die Kalksalze der beiden von Hoogewerff u. van Dorp (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 262; C. **96**. I. 155) dargestellten Camphernitrilsäuren der trockenen Dest. Hierbei erhielten sie nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, die Nitrile der α-Campholyt-, bezw. Lauronolsäure, sondern es entstand aus beiden Camphernitrilsäuren ein und dasselbe Nitril, $C_9H_{15}N$. Dasselbe liefert bei der Oxydation mit Permanganat und nachfolgender Verseifung Aceton, α-Methylglutarsäure und Methylbernsteinsänre und kann danach nur als Dimethylheptennitril, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CN$, aufgefafst werden. Es hat demnach zwischen dem dimethylierten und dem monomethylierten Kohlenstoffatom eine Aufspaltung des Camphoceanringes stattgefunden. Nach der Tiemann'schen Camphersäureformel ist die Entstehung des Nitrils in beiden Fällen nur mit Annahme einer Wanderung der Nitrilgruppen zu erklären, nach der Bredt'schen Formel wird man nur in der α-Reihe zu dieser Annahme genötigt.

α-Camphernitrilsäure, $C_8H_{14}(CN)(CO_2H)$, läfst sich vorteilhaft durch Erwärmen gleicher Mengen Isonitrosocampher u. Eg.-Anhydrid auf dem Wasserbade darstellen. Rhombische Prismen, F. 151—152°. Das Calciumsalz ist in w. W. schwerer l. als in kaltem. — *β-Camphernitrilsäure*, $C_8H_{14}(CN)(CO_2H)$, bildet bei 109—110° schm. Blättchen. — *2,6-Dimethylhepten-(2)-nitril (7)*, $C_9H_{15}N$. Fl. von pfefferminzartigem Geruch. Kp$_{16}$. 92—95°. D^{17}. 0,8563. n_D = 1,44859. Entfärbt Permanganat sofort. — *2,6-Dimethylhepten-(2)-säure (7)*, $C_9H_{16}O_2$, entsteht bei achtstündigem Kochen des Nitrils mit 20%ig. alkoh. Kalilauge. Öl vom Kp$_{16}$. 140—141°; unter gewöhnlichem Druck bei 236—240° unter geringer Zers. destillierbar. Das Amid der Säure schm. bei 84°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2953—59. 29/10. [2/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Prager.

Digitized by Google

Ferd. Tiemann, *Die Konstitution der β-Camphernitrilsäure.* (Mitbearbeitet und veröffentlicht von **H. Tigges**.) Die Unters. bezweckte, den Nachweis zu erbringen, daſs in den beiden Camphernitrilsäuren, $C_8H_{14}(CN)(CO_2H)$, die Nitrilgruppe dieselbe Stelle inne hat wie die $CO \cdot NH_2$-Gruppe in den beiden Campheraminsäuren, aus welchen jene dargestellt werden. Für die α-Camphernitrilsäure ergiebt sich dieser Beweis aus der Möglichkeit, dieselbe durch partielle Verseifung in α-Campheraminsäure zurückzuverwandeln. Bei der β-Camphernitrilsäure gelingt die partielle Verseifung nicht; die Vff. lieferten den Konstitutionsnachweis deshalb auf folgendem Umwege. Die β-Camphernitrilsäure wurde zunächst in ihr Amid u. dieses durch unterbromigsaures Natrium in das Nitril der Aminodihydrolauronolsäure übergeführt, welch' letzteres sich zur Aminodihydrolauronolsäure verseifen läſst. Da nun erwiesen ist, daſs die Carboxylgruppe der Aminodihydrolauronolsäure die β-Stellung also die der Carbonylgruppe des Camphers, einnimmt, so muſs sich auch die Nitrilgruppe der β-Camphernitrilsäure in β-Stellung befinden, und die Nitrilsäure aus der Campheraminsäure ohne Umlagerung entstanden sein.

Die Einw. von unterbromigsaurem Natrium auf β-Camphernitrilsäureamid verläuft nicht ganz glatt; als Nebenprodd. entstehen ein neutraler Körper $C_{10}H_{11}ON_3$ (F. ca. 293°), ferner ein Körper, der bei der Dest. eine Base $C_{17}H_{27}N_3$ (Prismen, F. 132—133°) liefert, sowie eine Säure $C_{10}H_{18}O_2N_2$, welcher vielleicht die Formel:

$(CH_3)_2C$——$CH \cdot CO \cdot NH_2$ (α)
|
$CH_2 \cdot CH$——$CH \cdot NH \cdot CO_2H$ (β)

zukommt, (weil sie bei der Dest. das Anhydrid der Aminodihydrocampholytsäure liefert); ihre Entstehung kann man durch die Annahme erklären, daſs das Amid der β-Camphernitrilsäure, $C_8H_{14}(CN)(CO \cdot NH_2)$, sich zunächst umlagert in $C_8H_{14}(N : C)(CO \cdot NH_2)$. Bei der Einw. von unterbromigsaurem Natrium auf das Amid der α-Camphernitrilsäure findet nach den Vff. teilweise die gleiche Umlagerung unter B. einer S. $C_{10}H_{18}O_3N_2 + {}^1/_2 H_2O$ statt, welch' letztere bei der Dest. das Anhydrid der Aminodihydrolauronolsäure liefert.

β-Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14}{<}^{CO \cdot NH_2\ (\alpha)}_{CN\ (\beta)}$. B. Man erwärmt 50 g β-Campheraminsäure und 20 g PCl_5 auf dem Wasserbade und gieſst dann unter Kühlung in 200 ccm Ammoniaklsg. von 25%. Prismen. F. 194—196°. — *Aminodihydrolauronolsäurenitril*, $C_8H_{14}(NH_2)(CN)$. Das Chlorhydrat $C_9H_{16}N_2 \cdot HCl$ schm. bei 290°, das Pikrat $C_9H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ bei 232°. Das Nitril liefert bei mehrstündigem Erhiten mit 33%ig. Salzsäure im Rohr auf 200° Aminodihydrolauronolsäure. — *Säure*, $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (aus β-Camphernitrilsäureamid), bildet federförmig gruppierte Nadeln. F. 173° (unter Zers.). Unl. in verd. SS. Bei der trockenen Dest. entsteht das Anhydrid der Aminodihydro-α-campholytsäure. — *Säure* $C_{10}H_{18}O_2N_2 + {}^1/_2H_2O$ (aus α-Camphernitrilsäureamid). Nadeln, die bei 105° unter Verlust des Krystallwassers schm., dann wieder erstarren u. bei 199—200° unter Zers. abermals schmelzen. Bei der trockenen Dest. entsteht das Anhydrid der Aminodihydrolauronolsäure, welches bei 201° schmilzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2960—65. 29/10. [2/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

Mario Betti, *Über die Addition von Aldehydaminbasen an die Naphtole.* (Mitbearbeitet von **Cesare Speroni**.) BLANK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 145; C. **95**. I. 601) u. GOLDSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1450; **29**. 813; C. **95**. II. 216; **96**. I. 1065) erhielten bei der Einw. von Anilin auf Benzalmalonsäureester den β-Anilidobenzylmalonsäurediäthylester, $(C_6H_5)(C_6H_5NH)CH \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, der auch direkt aus Benzalanilin u. Malonsäurediäthylester entsteht. Wie Malonester verhalten sich auch Acetessigester, Oxalessigester, Diacetyl etc., so daſs die Fähigkeit, mit Aldehydaminbasen Additionsprodd. zu bilden, durch die Ggw. der Gruppe —CO—CH_2—CO—,

Digitized by Google

resp. $-CH_2-CO-CO-$ bedingt zu sein scheint. In anbetracht aber der Enolform, in der diese Diketomethylengruppen aufzutreten vermögen, hat Vf. auch auf die Naphtole, die ja ebenfalls, wie der Acetessigester in seiner Enolform $CH_3COH:CH\cdot CO_2C_2H_5$, die Gruppe $-CH:COH-$ enthalten, Aldehydaminbasen einwirken lassen und analoge Additionsprodd. erhalten. Dafs es sich hierbei nicht um die von Dale und Schorlemmer (J. Chem. Soc. London **43**. 185), sowie von Dyson (J. Chem. Soc. London **43**. 466) beschriebenen Additionsprodd. von Phenolen mit primären aromatischen Aminen wie z. B. beim β-Naphtol um Verbb. vom Typus $C_{10}H_7OH\cdot C_6H_5NH_2$ handelt, folgt daraus, dafs Phenole sekundäre Basen nicht zu addieren vermögen, und dafs die Reaktionsfähigkeit der Naphtole nicht durch das in ihnen enthaltene Phenolhydroxyl, wie vielmehr durch die Ggw. des Naphtalrestes bedingt wird. — Vf. weist noch darauf hin, dafs z. B. vom β-Naphtol auch Derivate bekannt sind, die sich von der entsprechenden Chinonformel ableiten (vergl. Vf. S. 813).

Experimenteller Teil. *Benzalanil-β-naphtol*, $C_{23}H_{19}ON$ (Formel I.). B. Beim mehrtägigen Stehen einer Lsg. äquimolekularer Mengen von β-Naphtol und Benzalanilin in möglichst wenig Benzin bei gewöhnlicher Temperatur. Die Rk. wird anscheinend durch Zusatz eines Tropfens Piperidin beschleunigt. Aus sd. A. weifse,

I. $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_7H_6\cdot NHC_6H_5):C(OH)\\ CH=\!=\!=\!=CH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=\!=\!=CH\\ C(C_{13}H_{12}N)=CH\end{matrix}$

glänzende Nadeln, F. 170°, die von verdd. SS. schon in der Kälte, von Alkalien selbst nicht in der Siedehitze angegriffen werden. In analoger Weise erhält man aus β-Naphtol u. m-Nitrobenzalanilin das *m-Nitrobenzalanil-β-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)(NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot NH\cdot C_6H_5)$, aus Bzn. + Lg. hellgelbes, krystallinisches Pulver, F. 152°, aus β-Naphtol u. Benzal-β-naphtylamin das *Benzal-β-naphtylamin-β-naphtol*, $C_{10}H_6\cdot(OH)(C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7)$, aus A. weifses, krystallinisches Pulver, F. 175°. Wie β-Naphtol liefert auch α-Naphtol mit Benzalanilin das *Benzalanil-α-naphtol*, $C_{23}H_{19}ON$, aus Bzn.-Lg. auf Zusatz von Lg. weifse, krystallinische M., F. 142°, die wahrscheinlich der Formel II. entspricht. Vf. hoffte noch Beweise dafür erbringen zu können, dafs die Substitution in der in p-Stellung zur $=COH-$ befindlichen Methingruppe stattfindet. — Die beschriebenen Aldehydaminbasen der Naphtole geben in alkoh. Lsg. mit wss. $FeCl_3$ keine Rk., färben sich aber in Bzn.-Lsg. mit einer Lsg. von $FeCl_3$ in absolutem Ä. sogleich intensiv violett. Diese Färbung verschwindet bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ auf einmal, offenbar infolge Zers. der Aminbasen in ihre Komponenten, die, wie z. B. β-Naphtol und Benzalanilin, in Bzn.-Lsg. sich mit äther. $FeCl_3$-Lsg. nicht färben. — Mit Phenylhydrazin liefert das Benzalanil-β-naphtol anscheinend, analog wie die Alkylidenaminbasen des Acetessigesters, *Benzalhydrazon*, in alkoh. Lsg. dagegen das *Hydrazon* des *Benzalanil-β-naphtols*, weifse, glänzende Nadeln, F. ca. 160°, doch sind die Verss. darüber noch nicht abgeschlossen.

Phenylessigsäure und *o-Nitrophenol*, die ebenfalls eine Methylen-, resp. eine Methingruppe zwischen zwei negativen Gruppen enthalten, reagieren nicht mit Benzalanilin. Beim Mischen der Bzn.-Lsgg. von Benzalanilin u. Pikrinsäure entsteht nur ein *Pikrat* des *Benzalanilins*, $C_{19}H_{14}O_7N_4$, krystallinische M., F. 173°, das leichter in alkoh. Lsg. erhalten wird. Die Addition von Alkylidenaminen ist danach nur möglich, wenn eine der Carbonylgruppen der spezifischen Diketomethylengruppen durch den negativen Naphtalinrest substituiert ist. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 301—9. 1/11. [Juli.] Florenz. Istituto di studii superiori.) Roth.

Mario Betti, *Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen β-Naphtol, Aldehyden und Aminen*. (I. Mitteilung.) Angesichts des Reaktionsanalogie zwischen Acetessigester u. β-Naphtol (siehe vorst. Ref.) hat Vf. auf letzteres auch Aldehyde u. Amine wirken lassen, um nach dem Vorgang von Hantzsch zu heterocyklischen Verbb.

Digitized by Google

wie Hydronaphtoakridinen zu gelangen. Die Kondensation verläuft jedoch gemäfs der Gleichung:

$$C_{10}H_8O + 2C_6H_5 \cdot CHO + NH_3 = C_{24}H_{19}ON + 2H_2O$$

in der Weise, dafs nur ein Molekül β-Naphtol mit 2 Mol. Aldehyd u. 1 Mol. Amin, resp. Ammoniak unter Abspaltung von 2 Mol. W. reagiert. Phenole wie andererseits Malonester kondensieren sich nicht; die Aldehyde lassen sich nicht durch Acetone substituieren, u. auch sekundäre Amine treten nicht in Rk. Das β-Naphtol reagiert dabei wohl in seiner Chinonform (I.), die entstehenden gut krystallisierenden hochschmelzenden alkalibeständigen Kondensationsprodd. sind anscheinend *Oxazinderivate* der Formel II.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ CH-CO\end{matrix}$ II. $C_{10}H_6<\begin{matrix}CHR-CHR\\ |\\ O\text{——}NR\end{matrix}$

Experimenteller Teil. *β-Naphtol, Benzaldehyd und Ammoniak.* Zu einer Lsg. von β-Naphtol (1 Mol.) und Benzaldehyd (2 Mol.) in 95-grädigem A. fügt man überschüssiges alkoh. NH_3. Nach einigen Stunden setzen sich in fast theoretischer Ausbeute lange, glänzende, weifse Nadeln der Zus. $C_{24}H_{19}ON$, l. in Bzn., ab, die, aus sd. A. umkrystallisiert, bei 150° schm. Ihre Bzn.-Lsg. färbt sich mit äther. $FeCl_3$ rotviolett, während ihre alkoh. Lsg. mit wss. $FeCl_3$ nicht reagiert. Von schm. Alkali wird die Verb. angegriffen, von HCl schon bei längerem Kochen unter B. eines nicht näher untersuchten Umwandlungsprod. — *Acetylderivat des Körpers* $C_{24}H_{19}ON$, aus A. weifse Krystalle, F. 188—189°, entsprach der Zus. $C_{26}H_{21}O_2N$. Reagiert nicht mit $FeCl_3$. — *β-Naphtol, Benzaldehyd und Anilin.* Eine Lsg. von β-Naphtol (1 Mol.), Benzaldehyd (2 Mol.) u. Anilin (1 Mol.) in wenig A. verwandelt sich nach ein- bis zweitägigem Stehen auf Zusatz einiger Tropfen Eg. in eine krystallinische M., aus der schliefslich durch Umkrystallisieren in Amylalkohol kleine, weifse Nadeln der Zus. $C_{30}H_{23}ON$, ll. in Bzn. u. in Chlf., swl. in A., die, bei 160° sich verfärbend, bei 200° schm., erhalten wurden. Ihre Bzn.-Lsg. färbt sich mit äther. $FeCl_3$ nur in der Wärme rotviolett; ein Acetylderivat liefs sich nicht gewinnen. — *β-Naphtol, Furfurol und Ammoniak.* Die Kondensation geht auch in diesem Falle fast spontan vor sich unter B. eines *Körpers* $C_{20}H_{15}O_2N$, aus sd. A. lange, weifse Nadeln, F. 115°. Giebt in Bzn.-Lsg. mit äther. $FeCl_3$ eine intensive Violettfärbung. — *β-Naphtol, Valeraldehyd und Ammoniak.* Das *Kondensationsprodukt*, $C_{20}H_{27}ON$, aus A. lange, weifse Nadeln, F. 92°, wird ebenfalls in Bzn.-Lsg. von äther. $FeCl_3$ violett gefärbt. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 310—16. 1/11. [Juli.] Florenz. Istituto di studii superiori.) ROTH.

E. Votoček u. **V. Frič**, *Die Zuckerbestandteile des Xanthorhamnins und Quercitrins.* Vff. haben gleichzeitig mit CHARLES u. GEORGES TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 725; C. **99**. II. 1100), aber unabhängig von ihnen festgestellt, dafs im Xanthorhamnin neben Rhamnose noch Galaktose enthalten ist, und zwar im Verhältnis von 2:1 Mol. Vff. verfuhren dabei in der Weise, dafs sie den Gehalt des Xanthorhamnins an Methylpentose (Rhamnose) durch Dest. mit 12%iger HCl bestimmten, das Glucosid mittels H_2SO_4 hydrolysierten und neben Rhamnose einen zweiten Zucker nachwiesen, der als Galaktose durch sein Osazon, F. 196—197°, sowie durch sein Oxydationsprod., F. 223°, (Schleimsäure) identifiziert wurde. — Im *Quercitrin* ist neben Rhamnose kein anderer Zucker enthalten. (Ztschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **25**. 1—7. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) ROTH.

Béla v. Fenyvessy, *Über das Schicksal einiger isomeren Oxychinoline (Carbostyril und Kynurin) im Tierkörper.* Das Carbostyril besitzt eine curareähnliche Wirkung. Nach Verfütterung desselben trat im Harne von Kaninchen *Carbostyrilglykuronsäure*, $C_{15}H_{17}NO_8$, auf. Diese wurde durch Bleiessig abgeschieden. Sie ist

Digitized by Google

linksdrehend, mkr. kleine, sternförmig angeordnete Krystallnadeln, swl. in k., ll. in h. W., fast unl. in A., Ä., Chlf., Bzl. Kalisalz, $C_{15}H_{16}NO_8K$, krystallisiert in schwefelgelben Nadeln, ist ll. in k. W., unl. in A., Ä., Chlf. Die Lsg. reagiert neutral und dreht die Polarisationsebene stark nach links. — Infolge der Carbostyrilfütterung nahm die Menge der Sulfatschwefelsäure im Harn stark ab und die der gepaarten Schwefelsäure entsprechend zu, so daſs anzunehmen ist, daſs ein Teil des Carbostyrils als Carbostyrilschwefelsäure ausgeschieden wird.

Nach Verfütterung von Kynurin, $C_9H_7NO + 3H_2O$, aus Kynurensäure dargestellt, drehte der Harn die Polarisationsebene nach links und reduzierte alkal. Kupferlsg. Es gelang jedoch nicht, eine Kynuringlykuronsäure zu isolieren. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 552—64. 25/10. [12/8.] Berlin. Chem. Abteilung d. physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Leo Stuchlik, *Über Papaverinol.* Das Papaverin hat nach G. GOLDSCHMIEDT die Formel $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N(OCH_3)_2$. Das Papaveraldin hat die Formel $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_4N(OCH_3)_2$. Dem Vf. gelang es, ein Zwischenprod. zu isolieren, einen sekundären A., den er als *Papaverinol* bezeichnet. Der Körper entsteht durch Reduktion von Papaveraldin mit Zink und Eg. auf dem Wasserbade und wird aus dem Filtrat vom Schwefelzink, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verd. Lsg. gefällt worden war, durch Ammoniak ausgeschieden. Das Papaverinol von der Formel $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4N(OCH_3)_2$, krystallisiert aus kalt gesättigter, methylalkoholischer Lsg. beim Verdunsten in farblosen, monoklinen Säulen, a : b : c 0,6761 : 1 : 0,3408, $\beta = 116° 32' 50'$ (**Pelikan**). Es ist sll. in Methyl- u. Äthylalkohol, Chlf., Bzl. und Aceton, wl. in W. und Ä. Die Salze sind farblos, in Lsg. schwach gelb gefärbt. Konz. Schwefelsäure wird schon durch eine Spur intensiv rotviolett gefärbt; die Farbe verschwindet bei der Verdünnung. Das salzsaure Salz $C_{20}H_{21}NO_5HCl$ konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Es löst bei Tieren, ähnlich wie Papaverin, Krämpfe aus u. setzt die Temperatur herab. Das Chloroplatinat, $(C_{20}H_{21}NO_5HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet kleine, orangegelbe wl. Nadeln, die bei 168° unter Zers. schm. Die Pikrinsäureverb. $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$ bildet grünlichgelbe Prismen, die bei 171° unter Zers. schm.

Das Acetylpapaverinol konnte nicht isoliert werden. Das *Benzoylpapaverinol* giebt eine in gelben Nadeln krystallisierende, bei 126° unter Zers. schm. Pikrinsäureverb., $C_{33}H_{32}N_4O_{13}$, aus der die Benzoylverb. selbst nicht rein abgeschieden werden konnte. Dagegen gab die Base mit p-Brombenzoylchlorid das *p-Brombenzoylpapaverinol*, $C_{27}H_{24}NBrO_6$, F. 190°. Der *Phenylcarbaminsäurepapaverinolester*, $C_{27}H_{26}N_2O_6$, bildet kleine Prismen, F. 180° unter Zers. Von Additionsprodd. mit Halogenalkylen wurden dargestellt: *Papaverinolmethyljodid*, $C_{20}H_{21}NO_5CH_3J$, dünne Nadeln, F. unscharf 188°, *Papaverinolmethylchlorid*, F. unscharf 178°, *Papaverinoläthylbromid*, $C_{20}H_{21}NO_5C_2H_5Br$, gelbliche Prismen, F. 167° (unscharf), u. *Papaverinolbenzylchlorid*, $C_{20}H_{21}NO_5C_7H_7Cl$, gelbliche, verfilzte Nadeln, F. unscharf 170°. Es gelang nicht, das Papaverinol zu alkylieren. Dies liegt zum Teil daran, daſs sich die Base in alkoh. Lsg., besonders in Ggw. von Alkalien schnell in Papaveraldin oxydiert. Es gelang bisher nicht, das Papaverinol durch fraktionierte Krystallisation des sauren, weinsauren oder des chinasauren Salzes in aktive Komponenten zu spalten. (Monatshefte f. Chemie **21**. 813—30. 21/6. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BODLÄNDER.

Pharmazeutische Chemie.

Utz, *Zur Imprägnierung u. Untersuchung antiseptischer Verbandstoffe.* (Schluſs von S. 1130.) Vf. bespricht sodann die zur quantitativen Bestimmung des Hg vorgeschlagenen Methoden in bezug auf ihre Brauchbarkeit zur Wertbestimmung der

Digitized by Google

Sublimatverbandstoffe. Aufgezählt und kritisiert werden folgende Verff.: Volhard, Liebig's Ann. **255**. 252; C. **90**. I. 496; A. Partheil, Pharm. Centr.-H. **28**. 639; C. **88**. 305; Lehmann, Pharm. Ztg. **45**. 209 u. 238; C. **1900**. I. 876 u. 998; A. Carnot, C r. d. l'Acad. des sciences **109**. 1777; C. **89**. II. 514; M. Feit, Z. anal. Ch. **28**. 314; C. **89**. II. 195; Beckurts, Pharm. Centr.-H. **30**. 179 u. 277; C. **89**. I. 549 u. 756; Denner, Pharm. Centr.-H. **29**. 207; C. **88**. 731; Namias, Gaz. chim. ital. **21**. II. 361; C. **92**. I. 183; Laborde, J. Pharm. Chim. [5] **27**. 507; C. **93**. II. 156; Vignon, C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 584; C. **93**. I. 798; Utz, S. 690; Faktor, Pharm. Post **31**. 253; C. **1900**. I. 1246; Norton jr., S. 399; Rupp, S. 213.

Jodoformverbandstoffe: Bezüglich der Imprägnierung vergl. Debuchy, J. Pharm. Chim. [6] **11**. 5; C. **1900**. I. 355. Zur Bestimmung des Jodoformgehaltes wird der Verbandstoff mit alkoh. Kalilauge behandelt, die so erhaltene alkal. KJ-Lsg. mit Essigsäure oder HNO_3 angesäuert, mit $MgCO_3$ neutralisiert und das KJ gravimetrisch oder volumetrisch durch $AgNO_3$ bestimmt. Erwähnt werden aufserdem die Methoden von Greshoff (N. Tijdschr. Pharm. in Nederl. **2**. 349; C. **89**. I. 55), Lehmann (Pharm. Ztg. **45**. 143 und 522; C. **1900**. I. 693 und II. 397) und Huss (Z. anal. Ch. **30**. 14; C. **91**. I. 290).

Carbolsäureverbandstoffe: Die Bestimmung wird gewichtsanalytisch durch Wägen des bei 80° getrockneten Tribromphenols oder maßanalytisch nach der Methode von Beckurts (Arch. der Pharm. **224**. 561; C. **86**. 861) oder von Messinger und Vortmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2753; C. **90**. II. 678) ausgeführt.

Salicylsäureverbandstoffe: Zwecks quantitativer Bestimmung der Salicylsäure extrahiert man entweder 5 g des Verbandstoffes mit säurefreiem A., verdunstet die erhaltene Lsg. in einem gewogenen Becherglase und wägt den Rückstand nach dem Trocknen bei 50—60°, oder aber man titriert den alkoh. Auszug bei Ggw. von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-n. KOH. Umständlicher, aber ebenfalls genau ist die Bestimmung der Salicylsäure auf jodometrischem Wege: 1 g Verbandstoff wird in 100 ccm w. W. $^1/_2$ Stde. lang digeriert, 25 ccm der erhaltenen Lsg. in einer Glasstöpselflasche mit 100 ccm Bromlsg. (1,666 g $KBrO_3$ und 5,939 g KBr auf 1000 ccm) und 5 ccm konz. H_2SO_4 kräftig geschüttelt, worauf man nach 15 Minuten 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. hinzufügt und das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise titriert.

Borsäureverbandstoffe: Zur Bestimmung der Borsäure werden 5 g des zerkleinerten Verbandstoffes mit 200 ccm eines Gemisches aus 1 Tl. Glycerin u. 19 Tln. W. in einem 250 ccm-Kolben ausgezogen, die Mischung mit der gleichen Glycerinlsg. bis zur Marke aufgefüllt und sodann 50 ccm der klaren Fl. mit $^1/_{10}$-n. KOH unter Zusatz einer genügenden Menge Glycerin und einiger Tropfen Phenolphtaleïnlsg. titriert. (Pharm. Ztg. **45**. 840—42. 31/10.) Düsterbehn.

G. Gaebler, *Über die Zusammensetzung des Crurins.* Die für das *Crurin* (Pharm.-Ztg. **45**. 27; C. **1900**. I. 355) angegebenen Formeln $C_9H_7N \cdot CSNH + Bi(CSN)_3$ oder $2(C_9H_7N \cdot CSNH) + Bi(CSN)_3$ verlangen einen Bi_2O_3-Gehalt von 40,75 oder 30,7%. Thatsächlich enthält das Handelspräparat viel weniger Bi_2O_3. Vf. fand in einer Probe lufttrockenen Crurins 14,8% Bi_2O_3, 27,9; 28,1% HCNS, 11,55; 11,65% N, 0,5% Feuchtigkeit und als Verunreinigung 12,4% K_2SO_4; eine zweite Probe Crurin enthielt 19,4% Bi_2O_3, 28,2; 27,0% HCNS u. nur 0,4% K_2SO_4. Die für das Crurin angegebenen Formeln sind also durchaus unrichtig, und die Zus. des Präparats wechselt beträchtlich. (Pharm. Ztg. **45**. 842—43. 31/10. Danzig. Lab. d. Firma Dr. Schuster & Kaehler.) Düsterbehn.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Axymol* ist ein von C. W. Barenthin in Berlin für die verschiedensten Zwecke angebotenes Antiseptikum von bisher nicht bekannter Zus. — *Benzoësäureanhydrid* und *Salicylaldehyd* sind nach Salkowski starke Antiseptika. In einer Nährlsg. mit 0,5% Pepton,

Digitized by Google

0,25% weinsaurem Ammon, 0,05% Dikaliumphosphat und 0,01% Magnesiumsulfat wirkte 0,1% Salicylaldehyd entwickelungshemmend, 0,25% sicher desinfizierend. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich für das Benzoësäureanhydrid. — *Ossorbin*, ein Mittel gegen Maul- und Klauensäuche, enthält nach Angabe des Fabrikanten, Apotheker C. SUPPES in Heddernheim bei Frankfurt a/M., 0,4% citronensaures Hexamethylenpararosanilin, je 0,3% braunes Eisenoxyd u. Lindenkohle, je 8,5% Fenchel und Bockshornsamen, 7% Thymian und 75% englisches Kraftmilchfuttermehl. — *Phenolysolum hungaricum* nennt Dr. v. FILEP in Kolozwar ein Desinfiziens, angeblich ein Präparat der Kresylsäure. Ölige, dunkelbraune, etwas rötliche Fl., welche stark nach Kresol riecht und sich mit W. in jedem Verhältnis mischen läfst. Das Präparat ist nicht ungiftig. — *Robol*, ein Verdauungsmittel bei gemischter Kost und spezieller Eiweifsernährung, enthält nach Angabe des Fabrikanten, Dr. KRAUSE in Berlin NW., 0,2% proteolytische, 0,1% amylolytische Verdauungsfermente in aktiver Form, 1,8% Mineralsalze inkl. 1,0% l. Calciumphosphats, ca. 65% l., stickstofffreien Extraktivstoff, 1% Stickstoffsubstanz, geringe Mengen organischer SS. u. gebundene HCl, ferner Lecithin, Spuren von Fett und W. Die Gesamtacidität beträgt 0,25%, berechnet als Citronensäure. (Pharm. Ztg. **45**. 843. 31/10.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

F. **Malméjac**, *Über den Wert der alten Alluvionen als Filter.* An der Hand der chemischen Veränderungen, welche Vf. bei Filtrationsverss. durch jung- u. altdiluviale Schichten studiert hatte, kommt derselbe zu dem Schlusse, dafs die ersteren schlechtere Filter vorstellen, als die letzteren, namentlich wenn die Schichtenstärke weniger als 5 m beträgt. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 357—59. 15/10. Nancy.) PROSK.

F. **W. Dafert** u. **O. Reitmair**, *Bewertung des Thomasschlackenmehles.* 1. Düngewert verschiedener Schlacken. Die Ergebnisse der WAGNER'schen Methode der Vegetationsverss. stehen öfters mit denen praktischer Düngungsverss. nicht im Einklang, so fanden auch MEISSL u. REITMAIR (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **1**. 6; C. **98**. I. 523), dafs hoch- und niedrigcitratlösliche Phosphorsäure auf Qualität und Menge der Ernte gleichartig wirken, so dafs eine höhere Bewertung der citratlöslichen gegenüber der Gesamtphosphorsäure nicht gerechtfertigt wäre. Nach den von REITMAIR in Kornenburg angestellten Topfverss. ergab sich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Phosphorsäureaufnahme und Citrat-, bezw. Citronensäurelöslichkeit. Da indessen die Ernte an Korn und Stroh Hauptzweck des Getreidebaues ist, andererseits der Phosphorsäuregehalt der von Vegetationsgefäfsen und von freiem Lande geernteten Pflanzen wesentlich voneinander abweicht und auch für denselben der Nachweis eines Zusammenhanges mit Korn- und Strohernte erbracht ist, kann die Beurteilung des Düngewerts nur nach dem Ernteertrage erfolgen, wenn Vff. auch das wissenschaftliche Interesse der Phosphorsäureaufnahme und der daraus berechneten, „theoretischen Löslichkeit" nicht verkennen wollen. Der Vergleich der WAGNER'schen und der REITMAIR'schen Versuchsresultate und der aus praktischen Feldverss. gewonnenen Erfahrungen führt Vff. dazu, ihren Standpunkt wie folgt zupräzisieren:

1. Die Thomasmehle wirken in der Regel im Verhältnis zu ihrem Gehalt an Gesamtphosphorsäure, als Wirkung die Steigerung des Kornertrages verstanden. — 2. Die Vollständigkeit und Schnelligkeit der Wirkung wird durch Feinheitsgrad und Natur der Schlacke bedingt. — 3. Die Löslichkeit in schwach sauren Flüssigkeiten bietet einen innerhalb gewisser Grenzen äufserst schätzenswerten Anhaltspunkt für die Beurteilung der Qualität und gewöhnlich auch der Feinheit der Mahlung. — 4. Die von WAGNER empfohlene Citrat- und Citronensäurelöslichkeit ist an sich kein unbedingt verläfsliches Mafs für den praktischen Düngewert der Thomasschlacke.

Digitized by Google

Um eine mit diesem Befunde besser in Übereinstimmung stehende Bewertung der Thomasschlacke zu erreichen, empfehlen Vff., die Thomasmehle fürderhin nach Gesamtphosphorsäure zu kaufen, von der eine Löslichkeit von 90% zu garantieren wäre. Als Lösungsmittel hätte eine 5%ige Ameisensäurelsg. zu dienen.

Bezüglich der chemischen Untersuchung schlagen Vff. vor, die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure durch hoch konz. Molybdänlsg. auf kaltem Wege und die der Ameisensäurelöslichkeit in der durch halbstündiges Rotieren erhaltenen Lsg. auch nach der Molybdänmethode vorzunehmen, wobei der Nd. in einem eigenen Pochapp. ausgeschüttelt, in graduierten Senkcylindern zum Absitzen gebracht und aus dem abgelesenen Volum die Phosphorsäure berechnet wird. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **1899**. 75; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 84—88. Februar. Ref. SCHENKE.) MACH.

V. Schenke *erhebt gegen die von Dafert und Reitmair ausgesprochenen Anschauungen (siehe vorstehendes Referat) den Einwand*, daſs zum Aufbau derselben nur die Ergebnisse einer einzigen Reihe von Feldverss. (nur für Herbstdüngung) verwendet worden sind. Von den Kornenburger Topfverss. sind auch nur die für Hafer herangezogen worden. Den WAGNER'schen Vegetationsverss. ist ein Einfluſs auf die Praxis kaum mehr abzusprechen, wenn sie auch mit Korn- u. Strohproduktion nicht immer Hand in Hand zu gehen scheinen, u. obwohl der Zusammenhang zwischen Produktion und Phosphorsäureaufnahme noch nicht geklärt ist. Durch die Forderungen von DAFERT und REITMAIR dürfte der Thomasmehlhandel Rückschritte machen, da die stärkere Lösungskraft der 5%ig. Ameisensäure auch für Phosphoritphosphorsäure Verfälschungen erleichtern und durch die vorgeschlagene Bestimmung der Gesamt- und ameisensäurelöslichen Phosphorsäure Arbeit und Kosten der Unters. nicht unbedeutend erhöht werden würde. Die Beibehaltung der jetzt üblichen Bewertung der Thomasmehle ist weit mehr zu empfehlen, besonders da auch der bei der Wirkung des Düngemittels stark in Betracht kommende Feinheitsgrad (die groben Teile werden von der kalten 2%ig. Citronensäure so gut wie gar nicht angegriffen) durch eventuelle Herabdrückung der Citronensäurelöslichkeit zum Ausdruck gebracht wird. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 88—89. Februar.) MACH.

F. W. Dafert, *Bewertung des Thomasschlackenmehles.* Gegenüber den Ausführungen SCHENKE's (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf., daſs weder er und sein Mitarbeiter, noch andere Gegner der „Citronensäurelöslichkeit" die thatsächlichen Ergebnisse WAGNER's anzweifeln, sondern nur die Richtigkeit der Anschauung leugnen, daſs die von Gefäſspflanzen aus einer Schlacke aufgenommene Phosphorsäuremenge als Maſs der praktischen Düngewirkung zu gelten hätte. Die Bewertung nach Citronensäurelöslichkeit entwertet die hochcitratlöslichen u. entwertet die niedrigcitratlöslichen Schlacken im Vergleich zu ihrem thatsächlichen Düngewert. Die früher vorgeschlagene Bewertung nach Ameisensäurelöslichkeit und ihre Ausführung sind als analytische Episoden aufzufassen, da in Österreich jetzt auf Anregung des Vf.'s nach Gesamtphosphorsäure unter Gewähr von 80% Citronensäurelöslichkeit gehandelt wird.

Die Anschauungen des Vf.'s und seines Mitarbeiters gründeten sich aufserdem auf Feldverss. von MEISSL und REITMAIR aus dem Jahre 1896, sowie auf nur vorläufig mitgeteilte Feldverss., die 1899 infolge eines Einwurfs von WAGNER mit geringerer Phosphorsäuregabe angestellt wurden. In beiden Fällen ergab sich fast gleiche Verwertung der hoch- und niedrigcitratlöslichen Schlacken. Die in Österreich eingeführte Garantie von 80% Citronensäurelöslichkeit soll gegen Verfälschung mit minderwertigen Materialien schützen, da der wohl sehr wichtige, aber auch vielfach überschätzte Feinmehlgehalt nach dieser Richtung keine Gewähr zu bieten vermag.

Entgegen der Ansicht SCHENKE's kann auch recht grobe Schlacke hohe Citratlöslichkeit besitzen; so zeigte ein Grobmehl eine nur um 7% niedrigere Citronensäurelöslichkeit wie das zugehörige Feinmehl. Bezüglich der übrigen von SCHENKE ge-

Digitized by Google

äufserten Bedenken verweist Vf. auf eine Reihe von an anderen Orten veröffentlichten Abhandlungen. (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 658—60. 30/10.) Mach.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Wiener, *Über den Ischler Salzbergschlamm.* Im Salzberg zu Perneck bei Ischl wird ein Schlamm gewonnen, der schon lange therapeutisch verwertet wird. Das daselbst befindliche Soolenlager läfst ein Gemenge von Thon und Gips fallen, das den sogen. „*Leist*" oder „*Wehrleist*", bildet und mit Haspeln zu Tage gefördert, getrocknet, gepocht u. schliefslich gemahlen wird. Der Gesamtschlamm enthielt:

Trockensubst.	Gesamt-CO_2	Organ. C	S	Cl
97,04%	1,51%	0,336%	0,275%	3,778%.

Der wasserlösliche Teil des Schlammes besteht (auf lufttrockene Substanz berechnet) aus:

SiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Cl	Org. Subst.
3,314	4,130	0,366	3,411	0,496	6,98	3,778	0,027%.

In 1%iger kalter Salzsäure lösen sich bei vierwöchentlicher Einw. in der Kälte:

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
1,391	3,168	2,887	1,745	1,152	0,328	0,817	0,957%.

In W. und S: unl. waren (nach dem Trocknen an der Luft) 62,12%, die aus Silikaten und einer geringen Gipsmenge bestanden. Der Salzbergschlamm gehört vermöge seines Gehaltes an NaCl, Alkalisulfaten und Erdsulfaten zu den salinischen Mineralmooren. (Wien. klin. Wchschr. **13**. 646—48. Wien.) Proskauer.

J. E. Spurr, *Skapolithfels von Alaska.* Am Yentna River wurde ein dem Dipyrdiorit der norwegischen Geologen ähnliches Gestein gefunden, welches augenscheinlich in Form mächtiger Gänge einen alten Hornblendesyenit, Hornblende und Diorit durchsetzte. Es ist grobkörnig und macht mit seinem graublauen Skapolith einen granitähnlichen Eindruck. Neben dem nach dem Albitgesetz verzwillingten Feldspat konstatiert man Skapolith u. Biotit, die alle drei sowohl idiomorph wie hypidiomorph auftreten. Der Biotit enthält Apatite, sonst tritt nur noch Zirkon gelegentlich accessorisch auf. — Ein offenbares Differentiationsprod. des eben geschilderten Gesteins besteht fast ausschliefslich aus Mikroklin u. Skapolith. — Ein Quarzskapolithporphyr schneidet am Kuskokwim-River kretaceische Schiefer und weist Einsprenglinge von meist dihexaedrischem Quarz, sowie von wahrscheinlich Natronskapolith und Kalkskapolith (Meionit) auf, welche letzteren zu Calcit oder einer kaolinischen M. verwitterte. Auch von einem Kalknatronfeldspat scheinen Verwitterungsprodd. vorhanden zu sein. Die feinkörnige Grundmasse besteht hauptsächlich aus Quarz, Orthoklas und Muskovit. — Vf. tritt für die primäre Natur des Skapoliths in den beschriebenen Gesteinen ein u. möchte das erstere als Skapolithbelugit, das letztere als Skapolithadamellit bezeichnen, oder noch lieber jenes als *Yentnit*, dieses als *Kushit* den Belugiten, bezw. Adamelliten als besonderen Typus anreihen. (Am. J. Science, Silliman [4] **10**. 310—15.) Hazard.

Puaux, *Analyse der Thermalwässer von Djebel Achkel.* Drei Thermalwässer aus der Nähe des Bizertasees wiesen Temperaturen von 45°, 43,5° u. 43° auf. Die drei Quellen besitzen gleiche chemische Zus., und zwar enthalten sie:

Digitized by Google

	Rückstand							
D^{20}.	bei 120°	bei Rotglut	SO_3	Cl	CO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
1,010	13,210	12,885	1,907	5,515	0,098	1,707	0,780	2,973	0,27.

(J. Pharm. Chim. [6] **12**. 261—62. 15/9. [27/7.] Bizerte.) PROSKAUER.

E. Ludwig u. **Th. Panzer**, *Über die Gasteiner Thermen.* Vff. haben das W. der Hauptquelle *(Elisabethquelle)* analysiert, welches in 10000 Tln. enthielt:

K_2SO_4	0,067	$CaCO_3$	0,496	TiO_2, flüchtige org. SS.	Spuren
Na_2SO_4	1,859	$SrCO_3$	0,009	CO_2, halb gebunden	0,242
Na_2BO_3	0,059	$MgCO_3$	0,015	CO_2, frei	0,023
Na_3PO_4	0,002	$FeCO_3$	0,029	Summe d. festen Bestandteile	3,415
NaCl	0,416	$MnCO_3$	0,004		
NaF	0,012	SiO_2	0,410	1 l W. enthielt Gase	33,84 ccm
LiF	0,007	Organ. Subst.	0,008	mit CO_2	O_2 N_2
CaF_2	0,030	Cs, Rb, Al, As	Spur	10,9%	15,3% 73,8%

Die *Grabenbäcker Quelle* enthält frei aufsteigende Gase, die aus 2,86% CO_2, 2,36% O_2 und 94,78% N_2 bestehen, bei der Elisabethquelle ließen sich solche Gase nicht beobachten. Brennbare Gase waren in beiden Quellen nicht nachzuweisen. — Vff. bestimmten auch das elektrolytische Leitungsvermögen der Thermalwässer. — Die zu verschiedenen Zeiten (von 1825 bis 1900) mit den neun Thermalwässern Gasteins ausgeführten Analysen zeigen, daß die Konzentration derselben sich nicht geändert hat.

Die Quellentemperatur der Hauptquelle beträgt 49,1° C., die D. 1,000367. (Wien. klin. Wchschr. **13**. 617—22. Wien.) PROSKAUER.

E. Ludwig und **Th. Panzer**, *Über die Therme von Monfalcone.* Die Temperatur der Therme betrug 37,9° C. (bei 9,1° Lufttemperatur), ihre D. 1,00986. In 10000 Tln. waren enthalten:

K_2SO_4	3,007	$MgBr_2$	0,235	Flüchtige organ. SS.	Spuren
$SrSO_4$	0,103	$MgCO_3$	1,039	CO_2, halb gebunden	0,547
$CaSO_4$	11,213	$FeCO_3$	0,007	CO_2, frei	0,185
Na_2SO_4	3,064	Al_2O_3	0,002	Summe d. festen Bestandteile	127,145
Na_2BO_3	0,095	SiO_2	0,229		
Na_3PO_4	0,002	Organ. C	0,130	1 l W. enthielt Gase	31,27 ccm
NaCl	93,026	NH_3, Li, Ba	Spuren	mit CO_2	O_2 N_2
$MgCl_2$	15,123	J, H_2S		33,01%	9,17% 57,82%

Das vorstehende Thermalw. ist bereits 1810, 1848, 1856 und 1858 untersucht worden; die beiden letzten Analysen zeigen hinsichtlich der Konzentration der Lsg. Übereinstimmung mit den von Vff. gefundenen Werten. — Die Quelle gehört zu den Kochsalzthermen. (Wien. klin. Wchschr. **13**. 729—32. Wien.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Giulio Morpurgo, *Eine praktische Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers.* Die temporäre Härte (Dicarbonate der Erdalkalien) bestimmt Vf. durch Titration mit $^1/_{10}$ n. HCl unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Da Methylorange von CO_2 nicht verändert wird, so gelingt es hierdurch, alle Dicarbonate, Oxyde und Carbonate zu bestimmen. Die bleibende Härte bestimmt Vf., indem

Digitized by Google

er das zu untersuchende W. mit Sodalsg. von bekanntem Gehalte versetzt und aufkocht. Hierdurch werden alle Erdalkalisalze als Carbonate ausgefällt. Vf. filtriert u. bestimmt im Filtrat den Überschufs an Soda. (Giorn. Farm. Chim. **50**. 440—45; Giorn. di Farmacia di Trieste. 26/10.) FROMM.

Jules Wolff, *Neuer Indikator für die Acidimetrie. Seine Anwendung zur Bestimmung der Alkalicarbonate und der Borsäure.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1128 und Ann. Chim. anal. appl. **5**. 293; vgl. C. **1900**. I. 1242 und II. 688). Zuzufügen ist den früheren Referaten noch, dafs Vf. annimmt, der von ihm angewandte Indikator sei ein Doppelsalicylat von Na und Fe, wenn auch die Isolierung dieser Verb. bis jetzt nicht geglückt sei. Was den von WEISKE (J. pr. Chem. **12**. 157; C. **75**. 599) benutzten Indikator anbetrifft (vgl. auch COURTONNE, Ann. Chim. anal. appl. **5**. 344; C. **1900**. II. 820), so zeigt dieser nicht die Empfindlichkeit, wie der vom Vf. empfohlene und gestattet auch keine Rücktitration. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 419—32. Nov.) HESSE.

Marpmann, *Über die biochemische Arsenreaktion.* Sobald nur minimale Mengen von Arsen, Bruchteile von Milligrammen, in organischen MM. nachzuweisen sind, hat man bei der Methode FRESENIUS-BABO schon zu erhebliche Verluste durch Verflüchtigung von Chlorarsen. Die Methode von GAUTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 936; C. **1900**. I. 23) liefert bessere Resultate, erfordert aber auch die Beachtung von Vorsichtsmafsregeln. Man mufs das Arsen möglichst sofort zur Arsensäure oxydieren und eine Reduktion dieser zu arseniger S. vermeiden. Die Zers. der organischen Substanz nach KJELDAHL ist stets mit Arsenverlusten verknüpft, da hierbei immer durch SO_2 arsenige S. zurückgebildet wird.

Für die biologische Arsenrk. ist die arsensaure Ammoniakmagnesia die geeignetste Verb. Glaskölbchen von 100 ccm Inhalt werden mit 10 g getrocknetem u. geriebenem Brot gefüllt, am besten von einer Mischung gleicher Teile Schwarz- und Weifsbrot. Die Kölbchen werden mit der As-haltigen Fl. so weit gefüllt, dafs das Brot gut angefeuchtet ist, mit Watte verschlossen eine Stunde im Dampf sterilisiert, am nächsten Tage die Sterilisation wiederholt u. nach dem Erkalten mit der Pilzkultur geimpft. Die Arsenpilze entwickeln in dem reinen Brotbrei einen angenehmen Geruch, der nach einer Biersuppe mit Broteinlage riecht. Sobald in den Substanzen spezifische Phosphor- oder Schwefelverbb. enthalten sind, entwickeln sich im Anfang des Wachstums der Arsenpilze abweichende Gerüche, die an PH_3, event. H_2S erinnern und dadurch die Arsenrk. stören und unter Umständen vollständig aufheben. Verss. des Vf.'s, die von Schimmelpilzen etwa gebildeten Gase zu absorbieren u. zu charakterisieren, führten zu keinem positiven Resultat, AsH_3, PH_3, H_2S, KW-stoffe. NH_3, CO_2 oder andere Zersetzungsprozesse der N-Verbb. konnten nicht nachgewiesen werden.

Als Arsenpilze können aufser Penicillium brevicaule verschiedene Penicillien, Aspergillen und Mucorineen Verwendung finden. Vf. berichtet über Beobachtungen, welche er bei Kulturverss. von Penicillium brevicaule gemacht hat. Hiernach ist die Art der Konidienbildung kein sicherer Anhalt zur Einteilung, die Form von Oospora und Coremium gehört in den Entwicklungskreis von Penicillium. (Pharm. Centr.-H. **41**. 666—72. 1/11. Leipzig.) WOY.

T. Ulke, *Rasches Verfahren zur Bestimmung des Kalkes in den Hochofenschlacken.* Vf. fällt den Kalk aus der kochend heifsen, salpetersauren Lösung der Schlacken (0,5 g) nach Neutralisation mit Ammoniak ohne weiteres durch einen Überschufs von Ammoniumoxalat und titriert das gefällte Oxalat mit Permanganat. (Mon. scient. [4] **14**. II. 775.) RUFF.

Fred Ibbotson u. Harry Brearley, *Die Bestimmung von Mangan und Chrom*

Digitized by Google

in Wolframlegierungen. Die Methode, das Mangan in der salpeterschwefelsauren Lsg. durch Bleisuperoxyd zu Permanganat zu oxydieren und dieses zu titrieren, ist schnell und genau. Sie läfst sich auch bei Wolframmetall und solchen Fe-W- und Ni-W-Legierungen anwenden, welche in der S. l. sind. Man übergiefst in einer Platinschale 1 g Substanz mit 10 ccm HF, giebt wenige Kubikzentimeter HNO_3, wenn die Rk. sich verlangsamt, 2—3 ccm H_2SO_4 zu, spült in ein Becherglas über, oxydiert mit PbO_2 und titriert. HF stört die Titration durchaus nicht. Bei Legierungen mit mehr als 10% Mn mufs weniger als 0,1 g Substanz in Arbeit genommen werden. Bei der Chlormethode mufs HF zwar weggekocht werden, man erhält bei hochmanganhaltigen Legierungen etwas zu niedrige Resultate, da der Nd. nicht völlig der Formel MnO_2 entspricht.

Mit Co, W, Mn gehärtete Stahle zers. sich meist nicht mit Schwefelsäure oder Salpetersäure oder einem Gemisch beider, dagegen leicht bei Zusatz von HF, welches dann aber zu verjagen ist. Ist nur wenig Chrom zu Chromsäure zu oxydieren, so wird die Lsg. nur klar gelb, wenn sich ein reichlicher MnO_2-Nd. gebildet hat, sonst bleibt die Lsg. bräunlich. Durch einen reichlichen Nd. wird aber wiederum Chrom mitgerissen, so dafs die Methode GALBRAITH unter diesen Umständen nicht ganz zuverlässig ist. Die Modifikation dieser Methode von STEAD verlangt die Abwesenheit von Salpetersäure. Man behandelt deshalb die Probe mit einer Mischung von H_2SO_4 und HF und giebt einige Gramm $KMnO_4$ in Krystallen zu. Eine sehr gute Methode der Zers. ist die durch Kochen mit HF u. HNO_3, Zusatz von H_2SO_4 und Abrauchen bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach Lösen des MnO_2 in HCl kann man hierbei das Wolfram direkt als WO_3 bestimmen. (Chem. News **82**. 209—10. 2/11. Technical Depart. Univ. College. Sheffield.) WOY.

Langer, *Die Hampe'sche Methode zur Bestimmung des Bleigehaltes in den Wäschabgängen der königlichen Friedrichsgrube.* HÜBNER hat in einer Abhandlung über die Kontrolle der Schlammabgänge in der Trockenberger Bleierzwäsche der kgl. Friedrichsgrube (Zeitschrift f. Berg-Hütten- und Salinenwesen **47**. 246) die HAMPE'sche Methode für unzuverlässig erklärt. Die hierfür von LANGER veröffentlichten analytischen Zahlen hält Vf. nicht für beweiskräftig u. erklärt die HAMPE'sche Methode nach wie vor für das geeignetste und genaueste Verf. zur Unters. der Abgänge, wie ähnlich zusammengesetzter lettig-kalkiger Erze.

Im Laboratorium zu Friedrichshütte wird das Silber durch Tiegelprobe u. nachheriges Abtreiben des bei der Tiegelprobe erhaltenen Bleikönigs bestimmt. Die Beschickung bei der Probe im schmiedeeisernen Tiegel besteht im vorliegenden Falle aus 50 g Abgängen, 40 g eines Gemisches von 2 Gewichtsteilen Pottasche mit 1 Gewichtsteil Weizenmehl, aus 30 g Boraxglas und aus 20 g silberfreier Probierglätte. (Chem.-Ztg. **24**. 946—47. 31/10.) WOY.

Margulies, *Über die Neumann'sche Modifikation der Fischer'schen Phenylhydrazinprobe zum Nachweise von Zucker im Harne.* Die NEUMANN'sche Modifikation der Phenylhydrazinprobe ist bereits hier (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1899**. Suppl. 549; C. **99**. II. 1033) beschrieben worden. Vf. hat die Empfindlichkeit der Probe geprüft. Es gelingt, 0,05% Zucker durch dieselbe sicher aufzufinden; in mehreren Fällen reichte sie sogar bis zu 0,02% herab. Die TROMMER'sche und NYLANDER'sche Probe geben bekanntlich bei 0,05% häufig nicht ganz einwandsfreie Resultate; unter 0,05% versagt die erstere, und letztere wird in der Regel unzuverlässig. Ggw. einer nicht zu grofsen Menge von Eiweifs stört das Phenylhydrazinverf. nicht allzusehr. Hingegen gelang es in einigen Fällen, in denen reichliche Mengen von Phosphaten vorhanden waren, den Zuckergehalt nur bis zu 0,5% deutlich nachzuweisen; auch uratreiche Harne verursachten Störungen in der

Digitized by Google

Schärfe der Rk. — Infolge der Empfindlichkeit kann die Probe auch zum Nachweis von Glykosurien geringen Grades Verwendung finden. Täuschungen durch Ggw. von Laktose oder Pentose im Harn lassen sich leicht vermeiden. (Berl. klin. Wchschr. 37. 881—84. 1/10. Berlin. Med. Univ. Polikl. Prof. SENATOR.) PROSKAUER.

W. Kaupitz, *Zum Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft.* Die Methode von LANGKOPF (S. 448) versagt, wenn nur das Fruchtfleisch der Kirschen verwendet, die Kerne aber unberücksichtigt gelassen werden. Nach Vf.'s Verss. läfst die Schichtungsanalyse mit NH_3 oder NaOH durch einen blafsgrünen Ring an der Trennungsfläche noch unter 1% Kirschsaft erkennen, wobei man 1—2 ccm Saft, mit Zuckersaft bis zur Blafsrosafärbung verd., anwendet. Allermindestens ist der Himbeersaft bei Eintritt der Grünfärbung nicht als reines Naturprod. zu bezeichnen. (Pharm. Centr.-H. 41. 665—66. 1/11. Prenzlin.) WOY.

E. Mascart, *Arbeitsvorschrift, betr. die Untersuchung von Zucker für die Laboratorien des Französischen Finanzministeriums.* Die vorliegenden Vorschriften erstrecken sich auf die bei der Probenahme, dem Abwägen u. Auflösen des Zuckers, und bei der Bestimmung der Asche, des krystallisierbaren Zuckers (polarimetrisch) u. der Glucose (titrimetrisch) einzuhaltenden analytischen Mafsnahmen. (La Sucrerie Indigène et Coloniale **1900**. 295. 4/9.; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 937—39.) MACH.

D. Vitali, *Über die Art, Rostflecken von Blutflecken zu unterscheiden, und über den Nachweis dieser in jenen.* Zum Nachweis des Blutes bevorzugt Vf. bei weitem die Darst. der TEICHMANN'schen Blutkrystalle. Ist Blut längere Zeit der Einw. des Rostes ausgesetzt gewesen, so wird sein Farbstoff unl. in W. und derart verändert, dafs er keine TEICHMANN'schen Krystalle mehr liefert. Der durch Rost im W. unl. gewordene Farbstoff l. sich aber in NH_3 und kann in dieser Lsg. unter Einhaltung der nötigen Vorsicht durch Guajakharz und Wasserstoffsuperoxyd nach VAN DEEN nachgewiesen werden. In dieser NH_3-Lsg. kann man überdies organisch gebundenes Eisen und Albumin nachweisen. Spektroskopische Reaktionen giebt die erwähnte NH_3-Lsg. nicht. (Boll. Chim. Farm. 39. 693—99. Oktober. [September.] Bologna. Univ.-Inst. für pharm. u. toxikolog. Chem.) FROMM.

Neue Patente.*)

Kl. 12 p. Nr. 115920 vom 27/7. 99. [15/11. 1900].

Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung des tertiären Chininphosphorsäureesters (Phosphorylchinin).* Während bei der gemeinsamen Einw. von Phosphoroxychlorid u. Phosphorpentachlorid auf die salzsauren Salze der Chinabasen nur Chloride der Chinabasen, wie Chininchlorid, Cinchonidinchlorid oder Cinchoninchlorid entstehen, erhält man bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf freies Chinin den Phosphorsäureester des Chinins (Phosphorylchinin): $6C_{20}H_{24}N_2O_2 + POCl_3 = (C_{20}H_{23}N_2O_2)_3PO + 3C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$. Die Rk. wird durch Erhitzen der Lsg. in Bzl. bewirkt. *Phosphorylchinin* ist swl. in W., A. und Ä., leichter in Chloroform; ll. in verd. SS unter Salzbildung; F. 260° unter Zers.; giebt mit Herepathitreagens einen gelben Nd. Das Phosphorylchinin und seine Salze sollen in der Heilkunde Verwendung finden.

Kl. 15 l. Nr. 116252 vom 16/9. 98. [15/11. 1900].

Carl Lorch, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Celluloidklischees.* Es ist

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

bekannt, Celluloidklischees herzustellen, indem man vom Holzschnitt eine Matrize mittels Cementes oder Gipses herstellt und durch Aufpressen von weich gemachtem Celluloid das Klichee herstellt; (Böckmann, Celluloid, 1894. S. 86—90) auch ist vorgeschlagen, von dem Originalbild auf photographischem Wege auf Chromgelatine Reproduktionen herzustellen und diese als Matrize für das herzustellende Celluloidklischee zu benutzen (Engl. Pat. 13380. 1886). Beide Verfahren haben Übelstände, da der Druck beim Einpressen des Celluloids in die Matrize nur klein sein darf, und daher feine Konturen nicht wiedergegeben werden. Dies soll vermieden werden, indem die Matrizen in ganz analoger Weise ebenfalls aus Celluloid hergestellt werden, und zwar verwendet man zur Negativmatrize eine verhältnismäfsig schwer, zur Herst. des Klischees eine leicht erweichende Celluloidmasse, um ein Aneinanderkleben beider zu verhindern. Durch Zusatz von Zinkweifs zum Celluloid wird letzteres schwerer erweichbar gemacht; ein erhöhter Zusatz von Campher oder ein Zusatz von Öl macht es leichter erreichbar. Zur Unterscheidung beider Massen wird dem schwerer erweichenden Celluloid ein Farbstoffzusatz gegeben.

Kl. 22b. Nr. 115653 vom 21/1. 1900. [9/11. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung blauvioletter Säurefarbstoffe der o-Tolyldiphenylmethanreihe.* Das bisher zur Darst. von Säurefarbstoffen des o-Tolyldiphenylmethans noch nicht benutzte *Dibenzyl-m-toluidin* liefert Farbstoffe, welche sich vor den mit Hilfe von *Dibenzylanilin* erhaltenen durch bessere Alkaliechtheit und wesentlich blauere Nüance auszeichnen. Die Farbstoffe werden entweder durch Oxydation der nach bekannten Methoden darstellbaren *Dibenzylamido-o-tolyltetramethyl- (bezw. äthyl-)diamidodiphenylmethanleukosulfosäuren* oder durch Sulfonieren der ebenfalls nach bekannten Methoden zu erhaltenden basischen Farbstoffe aus den oben genannten o-Tolyldiphenylmethanderivaten dargestellt. Die Leukosulfosäuren gewinnt man z. B., indem man erstens Tetramethyl- (bezw. äthyl-)diamidodiphenylhydrol mit m-Toluidin kondensiert (Pat. 27032, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. R. 244), dann benzyliert und mit 25%ig. Oleum sulfoniert, zweitens die genannten Hydrole mit Dibenzyl-m-toluidin kondensiert (Pat. 27032) und dann sulfoniert und drittens die genannten Hydrole mit *Dibenzyl-m-toluidindisulfosäuren* kondensiert (Pat. 69654, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. R. 318 u. C. 93. II. 744).

Die zur Sulfonierung zu verwendenden basischen Farbstoffe kann man darstellen durch Kondensation der vorgenannten Hydrole mit Dibenzyl-m-toluidin und nachfolgende Oxydation (Pat. 27032) oder direkt durch Kondensation der den vorgenannten Hydrolen entsprechenden Ketone mit Dibenzyl-m-toluidin (Pat. 27789). Das bisher noch nicht dargestellte Dibenzyl-m-toluidin gewinnt man leicht durch Zusatz von Benzylchlorid in geringem Überschufs zu einem h. Gemisch von m-Toluidin u. kons. Sodalsg. Die Dibenzyl-m-toluidindisulfosäure gewinnt man durch Behandlung der in Monohydrat gel. Base mit 25%ig. Oleum. Sie bildet in W. ll. Salze. Die neuen Farbstoffe sind in W. blauviolett l. Pulver; die w. Lsg. wird durch w. Natronlauge nicht verändert; überschüssige scheidet blaue Flocken ab; auf Zusatz von Salzsäuren entsteht gelbe Lsg., kons. Schwefelsäure orangegelbe Lsg., welche beim Verdünnen mit W. in hellgelbe übergeht.

Kl. 22b. Nr. 115857 vom 20/1. 99. [13/11. 1900].

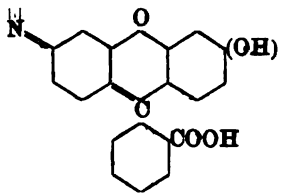
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung benzylierter Farbstoffe der Anthracenreihe.* Nach Pat. 75076 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. Ref. 771 u. C. 94. II. 398) werden blauer als die Ausgangsmaterialien färbende Amidooxyanthrachinonfarbstoffe durch Behandlung derselben mit Halogenalkylen (Erhitzen auf höhere Temperaturen in Ggw. von A.) erhalten. Analoge Prodd. werden erhalten durch Benzylierung der Sulfosäuren der Mono- u. Diamidoanthrachinone, sowie deren Substitutionsprodd., wie z. B. die Amidooxyanthrachinonsulfosäuren (durch Behandeln in verd. w. neutraler oder schwach saurer Lsg. mit Benzylchlorid bei 80—90°). Die neuen Farbstoffe färben ungebeizte Wolle in saurem

Digitized by Google

Bade ebenfalls durchweg in blaueren, bezw. grüneren Nüancen, als die Ausgangsprodd., und sind im W. etwas schwerer l. als diese. Durch Behandeln mit rauch. Schwefelsäure in der Kälte wird der Benzylrest sulfiert, und es ergeben sich Prodd. von aufserordentlich grofser Löslichkeit. Beschrieben ist der Farbstoff aus *Diamidoanthrarufindisulfosäure* (Pat. 96364; C. **98**. II. 1256), aus *Diamidochrysazindisulfosäure*, aus *Diamidoanthrachrysondisulfosäure* und der dem Diamidoanthrachryson isomeren Verbb., wie sie z. B. nach Pat. 115002 (vgl. S. 1094) erhalten wird, ferner der aus der Monoamidoanthrachinonsulfosäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1519).

Kl. 22 b. Nr. 116057 vom 28/5. 99. [14/11. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Überführung der Rhodole in seifechte Farbstoffe.* Die Rhodole von nebenstehendem



Typus sind ihrer Seifenunechtheit wegen als Farbstoffe nicht verwendbar; dieser Mangel wird auf die freie Hydroxylgruppe zurückgeführt und soll nach vorliegender Erfindung durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch eine Alkylgruppe (Methyl, Äthyl, Benzyl etc.) behoben werden. Dies geschieht entweder dadurch, dafs man entweder die Rhodole in die alkaliunl. Hydroxyläther überführt u. diese alkyliert, oder die Rhodole in einer Operation in die Hydroxyläthercarboxylester überführt, oder die Rhodolcarboxylester (nach, bezw. analog dem Pat. 108419; vgl. C. **1900**. I. 1183) an der Hydroxylgruppe alkyliert. Die Patentschrift beschreibt die Darst. I. des *(Resorcin)-diäthylrhodolmethyläthermethylesters* aus a. Diäthylrhodol, b. Diäthylrhodolcarboxylester, c. Diäthylrhodolhydroxylmethyläther; II. des *(Resorcin)-diäthylrhodolmethylätheräthylesters* aus a. Diäthylrhodolätheylester, b. Diäthylrhodolhydroxylmethyläther; III. des *(Resorcin)-dimethylrhodolmethyläthermethylesters;* IV. des *(Resorcin)-diäthylrhodolbenzyläthermethylesters;* V. des *(Resorcin)-monoäthylrhodolmethyläthermethylesters;* VI. des *(Hydrochinon)-diäthylrhodolmethyläthermethylesters;* VII. des *(2,7-Dioxynaphtalin)-diäthylrhodolmethyläthermethylesters.*

Kl. 22 g. Nr. 115444 vom 12/7. 99. [9/11. 1900].

Oscar Pirsch und **Julien Colard**, Lüttich, *Verfahren, Feuerwaffen gegen die schädlichen Einflüsse der Pulverrückstände zu schützen.* Auf die den Zersetzungsprodd. des Pulvers ausgesetzten Teile der Feuerwaffen wird *Bleiglätte* allein oder in Mischung mit Öl, Vaseline, Fetten u. dergl. aufgetragen; die Bleiglätte reduziert die sich bildenden oxydierend wirkenden Gase, so dafs diese dem Eisen gegenüber indifferent werden.

Kl. 22 g. Nr. 115445 vom 5/4. 1900. [9/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 109201 vom 12/3. 99. [vgl. C. 1900. I. 1256].)

Ernst Kretschmann, Grofs-Lafferde, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Papier für geheime Mitteilungen.* Die gemäfs dem Verf. des Hauptpatentes auf mit *Kobalthaloidsalzlösung* getränktem Papier mit Kochsalzlsg. hergestellten Schriftzüge laufen infolge Wasseranziehung aus und verwischen daher auch leicht. Um dies zu vermeiden, wird das Papier mit einem weniger hygroskopischen Kobaltsalz imprägniert, z. B. indem man das mit Kobaltchlorür imprägnierte Papier in Natriumbicarbonatlsg. legt, wodurch auf der Papieroberfläche das nicht hygroskopische *basische Kobaltcarbonat* niedergeschlagen wird, und der Schreibfl. ein geeigneter Zusatz, z. B. Essig, gegeben, durch welchen nur an den von dieser bedeckten Stellen das hygroskopische, also eine Farbenveränderung bei Wasserverlust zeigende Salz gebildet wird, der die Schriftzüge gemäfs den Angaben des Hauptpatentes erscheinen und wieder verschwinden läfst, während der unbeschriebene Teil des Papiers gegen Erwärmen wie gegen Feuchtigkeit völlig unempfindlich bleibt.

Digitized by Google

Kl. 22 i. Nr. 115446 vom 25/11. 99. [12/11. 1900.]

Heinrich Oeser, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Farb- u. Bronzefolien.* Die bisher für Tiefprägungen verwendeten Folien zeigen den Übelstand, namentlich bei Prägungen auf Stoff, Seide, Leder u. dergl., zu verschmieren, da die Farbe nicht genügend darin gebunden ist. Zur Vermeidung dessen setzt man der in bekannter Weise aus einer trockenen Farbe, Hausenblase, Glycerin u. W. zusammengesetzten Streichmasse im lauwarmen Zustande Albumin hinzu. Aufser einer besseren Bindung der Farbe in der Streichmasse wird die daraus hergestellte Folie auch noch geschmeidiger.

Kl. 57 b. Nr. 116096 vom 21/12. 99. [15/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 115072 vom 23/3. 99.; vergl. S. 1096.)

Richard Abegg, Breslau, und **Karl Hellwig**, Göttingen, *Verfahren zur Herstellung von Halogensilberemulsionen.* Das durch Verdünnen der im Hauptpatent genannten Komplexsalzlsgg. abgeschiedene Halogensilber ist von so grofser Feinheit, dafs es sich nur schwierig von dem l. Komplexsalzbestandteil (Halogenalkali oder Silbernitrat) durch Filtrieren oder Dekantieren trennen läfst. Nimmt man die Abscheidung sofort in dem Bindemittel vor, wie z. B. durch Eingiefsen der Komplexsalzlsg. in die Gelatinelsg., so erstarrt letztere wegen des hohen Salzgehalts nicht und ist daher nicht, wie gewöhnliche erstarrte Emulsion, in Nudeln auswaschbar. Dagegen gelingt die Entziehung der l. Salze entweder aus der Komplexsalzlsg. oder der mittels dieser hergestellten Gelatineemulsion leicht durch Dialyse.

Kl. 80 b. Nr. 115828 vom 13/11. 98. [13/11. 1900].

Kommandit-Gesellschaft „Filterwerke" Kuffler & Co., Wien, *Verfahren zum Überziehen von Asbestfiltergeweben.* Um Asbestgewebe mit einer selbst für die kleinsten, in der zu filtrierenden Fl. suspendierten, festen Teilchen (Mikroorganismen u. dergl.) undurchlässigen, an dem Asbestgewebe selbst festhaftenden Schicht zu versehen, wird auf das Gewebe ein Brei von Talk, Kieselguhr, Spodium u. dergl., bezw. Mischungen dieser Stoffe einerseits und aus in W. oder verdd. SS. gel. Kieselfluormetallen, beispielsweise Kieselfluormagnesium, andererseits aufgetragen und mit dem Gewebe bis zur Zers. der Kieselfluormetalle (200—500° C.) erhitzt. Die Bindekraft der nach dem Glühen zurückbleibenden Schicht soll noch erhöht werden, wenn man dem in W. oder verd. SS. gel. Kieselfluormetall Chlorcalcium hinzufügt. Die bekannten **Breyer**'schen Mikromembranfilter sollen durch die neuen Filter an Dauerhaftigkeit übertroffen werden.

Kl. 89 c. Nr. 115175 vom 27/3. 1900. [12/11. 1900].

Theodor Halpaus, Bielau bei Neifse, *Verfahren der Saturation des Rübensaftes mit Kohlensäure u. schwefliger Säure.* Man hat bereits bei der dritten Saturation entweder zunächst mit Kohlensäure und dann mit schwefliger S. oder aber auch mit letzterer allein saturiert. Nach vorliegender Erfindung sollen die Rübensäfte bereits in der ersten Saturation, nachdem sie durch Kalk und Kohlensäure bis auf eine Alkalinität von etwa 0,12% gebracht sind, und ohne den Schlamm abzufiltrieren, mit schwefliger S. bis zur niedrigsten Alkalinität, und zwar in derselben Station behandelt werden. Nur bei ganz kleinen Anlagen soll die erste Saturation vor der SO_2-Behandlung filtriert werden. Das neue Verf. soll, aufser einer Ersparnis an Filterpressen, eine saubere Arbeit bei letzteren erzielen.

Schluss der Redaktion: den 19. November 1900.

Digitized by Google

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 8 ℳ 60 ₰. ←

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde

des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik

der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

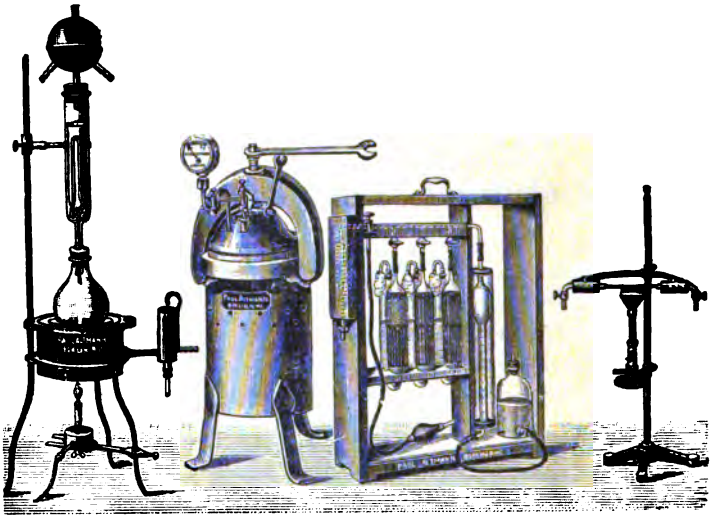
Digitized by Google

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.
No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Gesucht für Spanien, zum sofortigen Eintritt

ein Chemiker,

unverheirathet, mit Universitätsbildung, durchaus selbstständiger gewandter Analytiker, der besonders die gesammte Mineralanalyse vollkommen beherrscht, und dies belegen kann, Stellung angenehm und dauernd. Gefl. Offerten mit Lebenslauf, Zeugnissabschriften, Referenzen, Photographie und Angabe der Gehaltsansprüche unter **J. R. 8954** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.** erbeten.

Dr. chem., mehr. Jahre Praxis in der chem. Branche, mit ausgedehnten Verbindungen und Capital, sucht für **Belgien** Vertretungen I ter chem. Fabr. od. ähnl. Artikel. Off. sub **A. G. Bureau du „Jour", Verviers.**

Die Herren **Masson u. Tillière,** Inhaber der **D. R.-P. 95 642** und **Zusatz 98 680,** betreffend

„Darstellung von Borax"

wünschen mit Interessenten für die Verwerthung der Patente in Unterhandlung zu treten. Gefl. Anfragen an **C. Kesseler, Patentbureau, Berlin NW. 7,** Dorotheenstr. 32.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Digitized by Google

Nr. 24.
S. 1193–1224.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. H. Haefelin, Ölfiltrierapparat 1193. — Wilhelm Hirschel, Vakuumdestillation mit Hempelaufsatz 1193. — Edwin Dowsard, Ein verbesserter Exsikkator und Rührstab 1194. — Walther Burstyn, Brenneraufsatz zum Erhitzen tief hängender Gefäße 1194.

Organische Chemie. Wyndham R. Dunstan u. Ernest Goulding, Einwirkung von Alkalien auf Nitroverbb. der Paraffinreihe 1195. — T. Slater Price, Die Reaktion zwischen Äihylalkohol und Salzsäure 1195. — William Ramsay u. G. Rudorf, Die Einwirkung der Hitze auf Äthylschwefelsäure 1196. — W. Jackson Pope u. Stanley John Peachey, Asymmetrische optisch-aktive Schwefelverbb etc. 1196. — Wilhelm Prandtl und K. A. Hofmann, Über Platinkohlenstoffverbb. 1196 — C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs, Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Furfurol 1196. — A. Wohl und C. Neuberg, Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds 1197. — W. A. Bone u. C. H. G. Sprankling, Unterss. über alkylsubstituierte Bernsteinsäure 1200. — G. Giemsa, Verbb. des Glucuronsäurelaktons 1200. — E. Errera, Unterss. über die gemischten Methenylverbb. 1200. — G. Errera, Kondensation des Cyanacetamids mit Chloroform 1201. — G. Errera und F. Perciabosco, Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester 1202. — R. S. Morrell und J. M. Crofts, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate etc 1202. — Hugo Borntraeger, Welche Rolle spielt die Humussäure in der Natur 1202. — A. Hugershoff und W. Chr. Kõnig, Einige isomere Acetylthioharnstoffe der Naphtalinreihe 1202; Verhalten der isomeren Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge 1203. — K. C. Browning, Über Ferrocyanwasserstoffsäure 1203. — Walther Borsche, Zusammensetzung der isopurpursauren Salze 1204. — Wilhelm Traube, Der synthetische Aufbau der Harnsäure, des Xanthins etc. aus der Cyanessigsäure 1204. — Frédéric Reverdin u. Pierre Crépieux, Nitrierung des m-Chlortoluols 1207. — Raphael Meldola und Elkan Wechsler, Die Nitrierung des Acetamino-o-phenylacetats 1207. — C. Manuelli u. V. Recchi, Einwirkung von Urethan auf aromatische Diamine 1207. — G. Th. Morgan, Zur Chemie der aromatischen Metadiamine 1208. — A. Mouneyrat, Verwandlung der α-Aminosäuren in Phenylhydantoine 1208. — Frédéric Reverdin u. Pierre Crépieux, Unterss. zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Chromogene im Molekül auf die Nüance etc. 1208. — S. Smiles, Zur Stereochemie des Schwefels 1208. — Theodor Posner, Zur Kenntnis der Disulfone

Digitized by Google

1208. — Et. Barral, Über ein allgemeines Verfahren zur Darstellung gemischter Kohlensäureester der Phenole etc. 1210; Einige gemischte Carbonate des Pentachlorphenols etc. 1210. — Siegfried Ruhemann u. Fred Beddow, Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe 1210. — Et. Barral u. L. Jambon, Darstellung des Pentachlorphenols 1210. — L. Jambon, Über einige Pentachlorphenolate 1210. — F. Kehrmann, Zusammenhang zwischen Konstitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinonbildung 1211. — A. G. Perkin und L. H. Horsfall, Luteolin 1211; Genistein 1212.

Analytische Chemie. André Job, Über ein neues Prinzip des Urometers 1212. — Achille Carnevali, Über die beste Methode zur Bestimmung der gesamten und der permanenten Härte des Wassers 1212. — Clemens Winkler, Die elektrolytische Metallfällung etc. 1212. — F. W. Küster, Die Anwendung von Netzelektroden etc. 1213. — O. Brunck, Die quantitative Bestimmung des Ozons 1213. — N. v. Lorenz, Nachweis von Mineralphosphaten etc. 1213. — A. N. Papež, Die Thomasschlacke etc. 1213. — James Walker, Bestimmung von atmosphärischer Kohlensäure 1214. — Wilhelm Vaubel, Zur Kenntnis der Millon'schen Reaktion 1214. — J. J. M. Maas, Einige Farbreaktionen von Citrophen, Phenacetin etc. mit Kaliumpermanganat 1215. — Max Richter, Über Häminkrystalle 1215. — M. Molinié, Nachweis des Cystins 1215. — Henri Imbert, Acidimetrische Bestimmung der Protokatechusäure 1215. — F. Carpentieri, Nachweis des Zusatzes freier Schwefelsäure zum Wein 1216; Bestimmung der Trockensubstanz der Weine 1216. — Francesco Lopresti, Zum Nachweis des Alauns 1216. — J. Werder, Zur Unters. von Bienenwachs 1216. — Carl Ipsen, Wert der Hämatoporphyrinprobe etc. 1217. — M. L. Q. van Ledden Hulsebosch, Die Verdaubarkeit eines verschluckten Bankbillets 1217.

Technische Chemie. C. Höpfner, Zur Verarbeitung von Nickelerzen 1217. — Griveau, Über das Chlorobromüren des Goldes nach Grollet 1217. — Robert Pauli, Die chemischen Funktionen der Schwefelsäure etc. 1218. — Hugo Borntraeger, Einfache Darstellung von Klebeleim aus Knochenleim 1218.

Bibliographie 1219. — **Patente** 1220. — **Neue Patente** 1221.

Namenregister.

Barral, E. 1210.
Beddow, F. 1210.
Bevan, E. J. 1196.
Bone, W. A. 1200.
Borntraeger, H. 1202. 1218.
Borsche, W. 1204.
Briggs, J. F. 1196.
Browning, K. C. 1203.
Brunck, O. 1213.
Burstyn, W. 1194.
Carnevali, A. 1212.
Carpentieri, F. 1216.
Crépieux, P. 1207. 1208.
Crofts, J. M. 1202.
Cross, C. F. 1196.
Dowzard, E. 1194.
Dunstan, W. R. 1195.
Errera, G. 1200. 1201. 1202.
Giemsa, G. 1200.
Goulding, E. 1195.
Griveau 1217.
Haefelin, H. 1193.
Hirschel, W. 1193.
Hofmann, K. A. 1196.
Höpfner, C. 1217.
Horsfall, L. H. 1211. 1212.
Hugershoff, A. 1202. 1203.
Hulsebosch, M. L. Q. van 1217.
Imbert, H. 1215.
Ipsen, C. 1217.
Jambon, L 1210.
Job, A. 1212.
Kehrmann, F. 1211.
König, W. C. 1202. 1203.
Küster, F. W. 1213.
Lopresti, F. 1216.
Lorenz, N. v. 1213.
Maas, J. J. M. 1215.
Manuelli, C. 1207.
Meldola, R. 1207.
Molinié, M. 1215.
Morgan, G. T. 1208.
Morrell, R. S. 1202.
Mouneyrat, A. 1208.
Neuberg, C. 1197.
Papež, A. N. 1213.
Pauli, R. 1218.
Peachey, S. J. 1196.
Perciabosco, F. 1202.
Perkin, A. G. 1211. 1212.
Pope, W. J. 1196.
Posner, T. 1208.
Prandtl, W. 1196.
Price, T. S. 1195.
Ramsay, W. 1196.
Recchi, V. 1207.
Reverdin, F. 1207. 1208.
Richter, M. 1215.
Rudorf, G. 1196.
Ruhemann, S. 1210.
Smiles, S. 1208.
Spraukling, C. H. G. 1200.
Traube, W. 1204.
Vaubel, W. 1214.
Walker, J. 1214.
Wechsler, E. 1207.
Werder, J. 1216.
Winkler, C. 1212.
Wohl, A. 1197.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 3. Dezember 1900.

121. A. 6624. **Ätzalkali**, Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von — durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Anm. A. 6623. Charles Ernest Acker, Niagara Falls, Niagara County, New York, V. St. A. 21/8. 99.

12q. C. 9152. **Äthylendiamincarbonat**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 30/6. 1900.

22a. C. 6145. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 19/5. 96.

22a. K. 18913. **Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver grüner bis blaugrüner —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 7/12. 99.

22b. F. 11578. **Amidooxyanthrachinonfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von blauen —; Zus. z. Pat. 96364. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/2. 99.

22b. F. 12808. **Dihydroxylaminchlysazindisulfosäure**. Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 96864. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9/4. 1900.

22g. M. 17865. **Anstrichfarben**, Apparat zum Überziehen von Flächen mit — u. dgl. The Mechanical Painting & Scaling Co. Ltd., London. 21/2. 1900.

40a. B. 26241. **Zinkgewinnung**, Retorte zur —. J. L. Babé und Alexis Tricart, Paris. 7/12. 1899.

451. W. 15252. **Düngemittel**, Verfahren zur Her-

Digitized by Google

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 24. 12. Dezember.

Apparate.

H. Haefelin, *Ölfiltrierapparat.* Die Konstruktion des App. ist aus der Fig. 51 leicht ersichtlich; die Maſse können je nach Bedarf abgeändert werden. Das Einsatzgefäſs *B* von etwa 20 cm Durchmesser ruht auf drei an der Innenseite des Hauptgefäſses *A* befindlichen, vorspringenden Zapfen und wird mit dem Schmutzöl gefüllt. Die Filtration geschieht durch Einhängen von ungeflochtenen, weichen Baumwolldochten, welche heberähnlich wirken. Sämtlicher Schmutz bleibt an den Dochten hängen, u. das klare Öl tropft an der Auſsenseite des Einsatzgefäſses in das Hauptgefäſs ab. Am besten bindet man alle im Einsatzgefäſs befindlichen Enden der Dochte mit einem Bindfaden zusammen u. beschwert sie mit einem Stückchen Blei. Man wählt für den App. einen w. Platz, wodurch die Filtrationsgeschwindigkeit gesteigert wird. (Pharm. Ztg. **45**. 843. 31/10.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Hirschel, *Über die Vakuumdestillation mit Hempelaufsatz.* Als Vf. versuchte, den Hempelaufsatz in verschiedenen Formen bei der Vakuumdestillation zu benutzen, glaubte er, es fast aufgeben zu müssen, da der häufig vorkommende Nachteil des Hempelaufsatzes, daſs sich nämlich die Fl. in den Perlen staut und nicht zurückfliefsen kann, bei der Vakuumdestillation noch vergröſsert wird und das Destillieren zur Unmöglichkeit macht. Endlich gelang es, die Form zu finden, bei welcher diese Nachteile wegfallen, und die es möglich macht, ununterbrochen zu destillieren.

Es ist dies (Fig. 52) eine 20 mm weite und 90 mm lange Röhre (*a*), an der

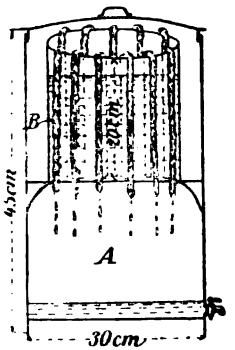


Fig. 51.

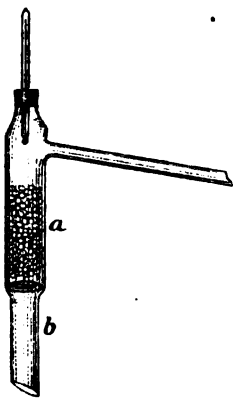


Fig. 52.

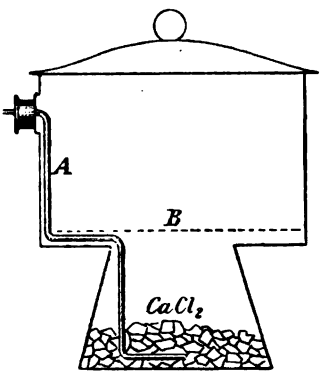


Fig. 53.

unten ein 50 mm langes Ansatzrohr (*b*) angeschmolzen ist, das mindestens 15 mm im Durchmesser haben muſs.

Im Rohre *a* befindet sich eine Platinspirale, die der Glasbläser vor dem An-

Digitized by Google

schmelzen der Ansatzröhre hineingiebt. Es ist hierbei unerläfslich, dafs die Spirale denselben Durchmesser hat, wie *a* (hier 20 mm), damit sie nicht unmittelbar am Ansatzrohre aufliegt, da sonst obenerwähnter Übelstand eintritt. Der Hals, der sonst mittels eines Korkes in die weite Röhre gesteckt wird, ist hier angeschmolzen, und die seitliche Röhre, die in den Kühler führt, befindet sich am oberen Ende von *a*. Der Aufsatz kann auch in anderen Dimensionen hergestellt werden, doch darf die untere Ansatzröhre *b* nicht enger sein, als 15 mm. Man füllt nun $^2/_3$ der weiten Röhre mit 4 mm langen Glasperlen und kann dann mit jedem beliebigen Siedekölbchen ohne Unterbrechung im Vakuum destillieren. Die den Perlen anhaftende Fl. der höchsten Fraktion wird, ohne den App. auseinanderzunehmen, durch einmaliges Durchdestillieren von Ä. zurückgewonnen, indem dieser, sich an den Perlen teilweise kondensierend, die Fl. in den Siedekolben zurückbringt. Der anhaftende Ä. wird durch Evakuieren entfernt. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 517.) ARENDT.

Edwin Dowzard, *Ein verbesserter Exsikkator und Rührstab.* Um das lästige Hochspringen und Abgleiten des Deckels zu vermeiden, wenn man in den Exsikkator einen noch heifsen Tiegel gestellt hat, empfiehlt Vf., Exsikkatoren nach beistehender Fig. 53 mit einem seitlichen Tubus zu verwenden, durch den ein beiderseits offenes Glasrohr die Kommunikation mit der Aufsenluft vermittelt.

Seine Glasstäbe biegt Vf. an dem einen Ende zu Haken um, die ein Aufhängen derselben an Nägeln gestatten und zugleich als Handhabe dienen können. (Chem. News **82**. 185. [19/10.*].) RUFF.

Walther Burstyn, *Brenneraufsatz zum Erhitzen tief hängender Gefäfse.* Beim Aufstellen von Destilliervorrichtungen u. dgl. hindert oft nur die Höhe der gewöhnlichen Laboratoriumsbunsenbrenner, die Apparate so niedrig, als es sonst möglich und bequem wäre, aufzubauen. Einfache Abhilfe bietet ein auf die gebräuchlichen Brenner passender Aufsatz, welcher nach des Vf.'s Angabe von W. J. ROHRBECK's Nachfolger in Wien ausgeführt wird. Derselbe besteht aus einem im Viertelkreise gebogenen Messingrohre und wird nach beistehender Fig. 54 auf den umgelegten

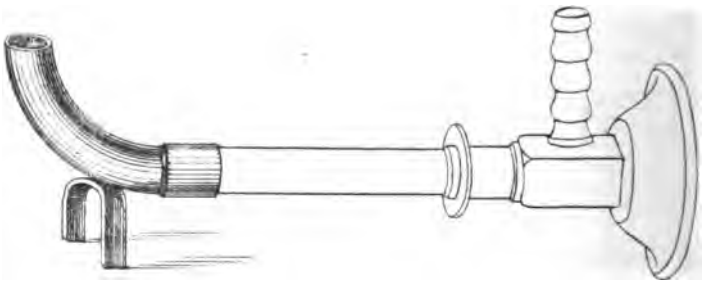


Fig. 54.

Brenner aufgesteckt. Die Flamme brennt ebensogut, wie sonst, und steht so niedrig, als nur irgend möglich. Ein Rollen des Brenners ist durch den Fufs des Aufsatzes verhindert.

Durch Verwendung solcher Aufsätze kann man ferner die Flamme von zwei oder mehreren Bunsenbrennern ganz nahe zusammenbringen und auf diese Weise eine grofse Flamme, heifser als die eines Mitrailleusenbrenners, erhalten. Bei aufrechtstehendem Brenner ist der Aufsatz zum seitlichen Erhitzen von Röhren etc. verwendbar. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 518.) ARENDT.

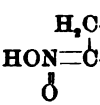
Digitized by Google

Organische Chemie.

Wyndham R. Dunstan und **Ernest Goulding**, *Einwirkung von Alkalien auf Nitroverbindungen der Paraffinreihe. II. Teil. Die Reaktionen und die Konstitution der Methazonsäure u. die Bildung von Isoxazolen.* Wie bereits vor mehreren Jahren mitgeteilt wurde (DUNSTAN und DYMOND, J. Chem. Soc. London **59**. 410) entsteht bei der Einw. von Alkali auf Nitroäthan Trimethylisoxazol und analog aus Nitropropan Triäthylisoxazol. Dagegen lieferten weder Nitromethan, noch sekundäres Nitropropan Isoxazole. Es hat sich nun gezeigt, daſs die Einw. von Alkalien, besonders von Ammoniak, auf Nitromethan zur B. einer Substanz $C_2H_4N_2O_2$, die schon unter dem Namen *Methazonsäure* bekannt ist u. für ein Anhydrid des Nitromethans gehalten wird. Die Vff. haben diese Substanz in farblosen Krystallplatten vom F. 60—70° erhalten und beschreiben einige Salze derselben. Sowohl die S., als auch die Salze $AgC_2H_3N_2O_2$, $NH_4C_2H_3N_2O_2$ etc. sind unbeständig und neigen beim Erhitzen zur Explosion. Erhitzt man Methazonsäure mit SS. oder Alkalien so zers. sie sich in Kohlensäure, Cyanwasserstoff u. Hydroxylamin, entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_4N_2O_2 = CO_2 + NH_2OH + HCN.$$

Bei der Oxydation mit Permanganat, Chromsäure u. Wasserstoffsuperoxyd entsteht Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Salpetersäure. Bei der Reduktion entsteht stets hauptsächlich Ammoniak und Ameisensäure, aber keine Spur Methylamin oder Äthylendiamin. Von der Methazonsäure können Alkylderivate dargestellt werden, doch sind dieselben höchst unbeständig. Die Vff. schlagen nebenstehende Formel



für die Methazonsäure vor. Wenn man die Ansicht von NEF annimmt, daſs die Salze der Nitroparaffine als von einem Tautomeren abgeleitet, angesehen werden müssen, so daſs z. B. die Formel von Natriumnitromethan, $CH_2{=}N(=O)ONa$, ist, so kann die Methazonsäure gebildet werden durch eine intermolekulare Oxydation und darauf folgende Kondensation des übrig gebliebenen Nitromethans mit dem zugleich gebildeten Formaldoxim:

$$2CH_2{=}N(=O)ONa = NaC_2H_3N_2O_2 + NaOH.$$

Durch eine ähnliche intermolekulare Oxydation u. darauf folgende Kondensation mit einem Oxim läſst sich auch die B. von Trimethylisoxazol, Acetonitril u. Natriumnitrit bei der Einw. von Alkalien auf Nitroäthan und von Triäthylisoxazol und ähnlichen Prodd. aus primärem Nitropropan erklären. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 174—75.) POSNER.

T. Slater Price, *Die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Salzsäure.* Die vorliegende Unters. wurde unternommen, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung zwischen Äthylalkohol u. Salzsäure zu bestimmen. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde gefunden, daſs dieselben mit der Menge der angewandten S. variieren. Die Konstanten wurden nach der Gleichung:

$$a = (A-x)(B-x)/(C+x)(D+x),$$

berechnet, wobei A, B, C und D die Konzentration des A., der S., des Wassers und des Esters bei Beginn der Rk. sind, und x die Menge des bei erreichtem Gleichgewicht frisch gebildeten Esters. Es wurden Bestimmungen bei 77°, 99° und 129,5° gemacht. Der Wert von A nimmt ab, wenn der Betrag an S. zunimmt. Die erhaltenen Resultate stimmen gut überein mit der Gleichung:

$$dx/d\theta = K_1(A-x)(B-x)^2 - K_2(C+x)(D+x)(B-x),$$

Digitized by Google

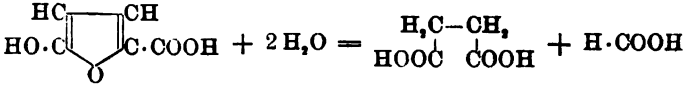
wobei K_1 u. K_2 die Geschwindigkeitskonstanten der direkten u. umgekehrten Rk., x der Betrag des nach der Zeit θ gebildeten Esters ist. Der katalytische Effekt der Wasserstoffionen ist als proportional angenommen zur Menge $(B-x)$ der vorhandenen S. Die Werte von K_1 sind besonders gut, wenn bei Beginn kein W. vorhanden ist, wenn aber bei Beginn W. vorhanden ist, so nehmen die Werte von K_1 ab, wenn θ zunimmt. K_1 nimmt ab, wenn die Konzentration der S. zunimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt stark mit der Temperatur zu, und die Zunahme ist größer als bei der Einw. organischer SS. auf A. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 185.) POSNER.

William Ramsay u. **G. Rudorf**, *Die Einwirkung der Hitze auf Äthylschwefelsäure.* Äthylschwefelsäure liefert beim Erhitzen als gasförmige Prodd. Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd u. -monoxyd u. Äthylen. Die Kohlenoxyde entstehen in äquivalenter Menge. Dies deutet darauf hin, daſs der A. zuerst zu Oxalsäure oxydiert und diese dann durch die Schwefelsäure zers. wird. Leitet man Äthylen durch heiſse Schwefelsäure, so entstehen dieselben Prodd. Da Kohlenoxyd selbst bei 250° nicht von Schwefelsäure oxydiert wird, kann das Kohlendioxyd nicht von nachträglicher Oxydation des Monoxyds herstammen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 177.) POSNER.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Asymmetrische optisch-aktive Schwefelverbindungen; d-Methyläthylthetinplatinchlorid.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 163–64. — C. **1900**. II. 623.) POSNER.

Wilhelm Prandtl und **K. A. Hofmann**, *Über Platinkohlenstoffverbindungen.* Durch Einw. von Aceton auf Platinchlorid erhielt ZEISE (J. pr. Chem. **20**. 193) eine Verb. $PtCl_2 \cdot C_6H_{10}O$, die er *Acechlorplatin* nannte, für die er aber auch die Auffassung als *Mesityloxydplatinchlorür* schon in Betracht zieht. Letztere Vermutung hat sich als zutreffend erwiesen. Die Vff. gewannen die gleiche Substanz durch Lösen von Platinchlorwasserstoffsäure in Mesityloxyd und Verdunsten der Fl. im Vakuum über Ätznatron. Unter Entw. von viel HCl hinterblieb ein Krystallbrei, der von schwarzen platinhaltigen Stoffen durch Abwaschen mit Aceton u. Ä. befreit wurde. Hellgelbe Nadeln aus Aceton; zers. sich bei 170°; ll. in Aceton; wl. in Ä.; die wss. und ätzalkal. Lsg. zers. sich beim Erwärmen, die ammoniakal. Lsg. bleibt dagegen sel st beim Kochen unverändert. — Erhitzt man H_2PtCl_6 mehrere Tage mit *Chloroform*, so entsteht eine gelbliche Lsg., die von dem braunen, dickflüssigen Rückstand abgegossen, verdunstet, in Ä. wieder aufgenommen und über Ätznatron im Vakuum eingeengt wurde. Hellgelbe Nadeln aus Toluol; zers. sich oberhalb 140°, ohne zu schm. Die Verb. besitzt die Zus. $PtCl_2 \cdot C_2H_4$ u. ist im Gegensatz zu ZEISE's *Äthylenplatinchlorür*, $PtCl_2 \cdot C_2H_4 \cdot HCl$, an der Luft nicht zerfließlich und lichtbeständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2981—83. 12/11. [11/10.] Chem. Lab. der Akadem. d. Wiss. München.) STELZNER.

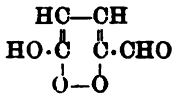
C. F. Cross, **E. J. Bevan** u. **J. F. Briggs**, *Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Furfurol.* (Fortsetzung von S. 947.) Während bei der Einw. von H_2O_2 auf Furfurol im wesentlichen β-Oxyfurfurol entsteht (CROSS, BEVAN, HEIBERG, J. Chem. Soc. London **75**. 747; C. **99**. II. 37. 368), bildet sich beim Hinzufügen von Furfurol zum CARO'schen Reagens (verd. Form; Darst. nach BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3625; C. **1900**. I. 295) zunächst ein *δ-Oxyfurfurol*, welches alsdann zu einer *δ-Oxybrenzschleimsäure* oxydiert wird. Diese S. ist jedoch nicht beständig, sondern zerfällt im Sinne der Gleichung:



in *Bernsteinsäure* und *Ameisensäure*. Dieser Zerfall verläuft allerdings nicht ganz

Digitized by Google

glatt; es bilden sich auch kleine Mengen von Essigsäure, u. intermediär scheint eine Ketonsäure $C_5H_6O_5$ (= Oxybrenzschleimsäure + H_2O) zu entstehen. Der Aufsprengung des Furfuranringes dürfte die B. eines Peroxyds der nebenstehenden Form

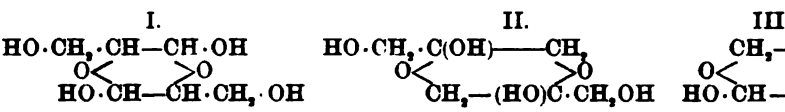


vorangehen. — Das δ-Oxyfurfurol liefs sich nur in Gestalt von Hydrazinderivaten abscheiden: Phenylhydrazon, $HO\cdot C_4H_2O\cdot CH : N_2H\cdot C_6H_5$. Glänzend gelbe Nadeln aus W.; F. 155°. — Methylphenylhydrazon, $HO\cdot C_4H_2O\cdot CH : N_2(CH_3)\cdot C_6H_5$. Krystalle aus W.; F. 143°. — Diese Hydrazone sind im Gegensatz zu den analogen Abkömmlingen des β-Oxyfurfurols gut charakterisiert; sie l. sich in k. verd. Ammoniak u. sind aus diesen Lsgg. durch SS. unverändert wieder fällbar. — δ-Oxyfurfurollsgg. geben mit Phloroglucin u. Salzsäure eine charakteristische, schön rote Rk., die weit intensiver ist, als bei dem β-Isomeren. Dagegen ruft Resorcin bei der δ-Verb. nur eine äufserst schwache Purpurfärbung hervor, während das β-Derivat mit diesem Reagens ein reines Blau erzeugt. — Die δ-Oxybrenzschleimsäure liefs sich weder als solche, noch in Form von Salzen abscheiden; auf ihre B. deutet nur der Umstand hin, dafs frisch bereitete Aldehydlsgg. bei einigem Stehen oder kurzem Erwärmen auf 80—100° ihre charakteristischen Eigenschaften verlieren, dieselben jedoch wiedererlangen, wenn die schwach angesäuerte Fl. mit Na-Amalgam behandelt wird. Auf eine intermediäre Entstehung dieser unbeständigen δ-Oxybrenzschleimsäure ist es auch zurückzuführen, dafs Hill und Palmer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2096) durch Schmelzen von δ-Sulfobrenzschleimsäure mit Kali Bernsteinsäure erhielten. — Vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus besitzen die hier studierten Verhältnisse deshalb ein gröfseres Interesse, weil der Furfurankern sicherlich beim Aufbau des Pflanzenzellgewebes eine grofse Rolle spielt. Die *Lignocellulosen* zeigen nach dem Behandeln mit dem Caro'schen Reagens die charakteristische Phloroglucinrk. nicht mehr; dagegen vermag die Einw. von H_2O_2 bei Gegenwart oder Abwesenheit von verd. Schwefelsäure oder Eisensalzen die Rk. nicht zu stören, da in diesem Fall das β-Oxyfurfurol von der Fasersubstanz immer wieder neu erzeugt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3132—38. 12/11. [12/10.] Lab. von Cross & Bevan. London.) Stelzner.

A. Wohl und **C. Neuberg**, *Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds.* Durch Oxydation des Akroleïnacetals, $CH_2 : CH\cdot CH(OC_2H_5)_2$, zum Glycerinaldehydacetal, $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OC_2H_5)_2$, und Spaltung des letzteren erhielt Wohl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1796 2394; C. **98**. II. 419. 1008) den r-Glycerinaldehyd, $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CHO$. Wie der Entdecker zeigte, ist dieser Aldehyd in fester Form dimolekular, in Lsg. dagegen monomolekular. Die gleiche Neigung, in den dimolekularen Zustand überzugehen, fanden Fenton u. Jackson (J. Chem. Soc. London **71**. 376; C. **96**. I. 1226) bei dem Glykolaldehyd, $HO\cdot CH_2\cdot CHO$, Bertrand (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 341; C. **99**. II. 555) bei dem Dioxyaceton, $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$, wieder. Es handelt sich hier also um eine allgemeine Eigenschaft der niederen Zucker, die schon bei den Tetrosen nicht mehr vorhanden ist. — Während die höheren Zucker mit A. + HCl Akylglucoside erzeugen, geben die niederen unter diesen Bedingungen Acetale (vgl. z. B. Fischer u. Giebe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3053; C. **98**. I. 323); auch im Verhalten gegen fuchsinschweflige Säuren und Phloroglucin gleichen die niederen Zucker den gewöhnlichen Aldehyden. — Mit Phloroglucin liefert der Glycerinaldehyd (im Gegensatz zum isomeren Dioxyaceton) auch in den verdünntesten Lsgg. bei Ggw. einer Spur Schwefelsäure, Salzsäure oder Zinkchlorid einen krystallinischen Nd. der Zus. $C_{15}H_{16}O_8$. — Die leichte B. der Doppelmoleküle bei den niederen Zuckern entspricht dem Bestreben der höheren Zucker, in die begünstigte Form der stabileren γ-Laktone, $\underbrace{R\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}_{O}\cdot OH$, überzugehen;

Digitized by Google

letztere sind als innere Halbacetale aufzufassen, entstanden durch einen intramolekularen Eingriff der Aldehydgruppe in eine Hydroxylgruppe. Als solche Halbacetale lassen sich nun auch die dimolekularen niederen Zucker ansprechen, so daſs dem Glycerinaldehyd, Dioxyaceton u. Glykolaldehyd die Formeln I., II. u. III. zukommen



dürften. — Im Verhalten gegen Brom und Hydrazine gleichen die niederen Zucker völlig den höheren. — Das Oxim des Glycerinaldehyds zeichnet sich vor den Oximen anderer Oxyaldehyde durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es Blausäure verliert und in den Glykolaldehyd übergeht. Da letzterer von FENTON (Proceedings Chem. Soc. **16**. 148; C. **1900**. II. 312) zum Formaldehyd und der Traubenzucker bereits früher von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 730; **32**. 3616; C. **93**. I. 881; **1900**. I. 329) bis zur Tetrose abgebaut ist, so fehlt in dieser Reaktionsfolge nur noch der Übergang von einer Tetrose zum Glycerinaldehyd. — Nach FISCHER u. TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 106; C. **89**. I. 278; vgl. auch PILOTY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3161; C. **98**. I. 319) besteht die durch Oxydation des Glycerins erhältliche Glycerose im wesentlichen aus Dioxyaceton; die Vff. fanden nun, daſs die aus Bleiglycerat und Brom gewonnene Glycerose Glycerinaldehyd enthält, die mit Brom und Soda gewonnene Glycerose dagegen nicht. Da nun gerade ein derartiges Produkt seinerzeit zur Gewinnung der *α-Akrose (d- u. l-Fructose)* gedient hat, so erfolgt, daſs letzterer Zucker auch allein aus Dioxyaceton entstehen kann. — Andererseits zeigte es sich, daſs Lgg. von reinem Glycerinaldehyd und aldehydfreier Glycerose nach der Kondensation mit Alkali und Behandlung mit Hydrazinen die gleichen *β*-Akrosazone lieferten. Hierdurch ist der von LOBRY DE BRUYN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3078; C. **96**. I. 426) bei den höheren Zuckerarten bereits nachgewiesene Übergang von Aldosen in Ketosen in alkal. Lsg. auch in der Reihe der Triosen konstatiert. Als Zwischenprodd. bei diesem Übergang dürften ungesättigte Alkohole der Formel $R \cdot C(OH) : CH(OH)$ anzunehmen sein.

Experimenteller Teil. Die Ausbeute an *Glycerinaldehydacetal*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$, läſst sich auf 40% der Theorie steigern, wenn man 100 g Akroleïnacetal in 900 ccm W. suspendiert und bei 2—3° unter lebhaftem Umrühren $^5/_4$ der theoretischen Menge 6%ig. $KMnO_4$-Lsg. innerhalb $2^1/_2$ Stdn. zutropfen läſst. Nach dem Verschwinden des Oxydationsmittels wird aufgekocht, abgesaugt, ausgewaschen, das Filtrat mit Pottasche gesättigt, das ausfallende Öl abgehoben und der Rest ausgeäthert. — Zur Verseifung läſst man das Acetal 2 Tage bei Zimmertemperatur mit der zehnfachen Menge $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure stehen, fällt die S. dann mit Baryt, entfernt den Überschuſs an letzterem sofort durch CO_2, konz. im Vakuum bei 35—40° und läſst über Schwefelsäure krystallisieren. Der erhaltene *r-Glycerinaldehyd*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$, krystallisiert aus 40%ig. Methylalkohol in zugespitzten, bisweilen sternförmig gruppierten Nadeln oder Prismen; F. 138° (korr.); sll. in W.; wl. in organischen Solvenzien; Bleiessig und Ammoniak fällen aus der wss. Lsg. einen weiſsen, pulverigen Nd., der sich beim Trocknen an der Luft gelb färbt. — Methylphenylhydrazon, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, in A. bei 50—60° dargestellt; glänzende Plättchen oder prismatische Nadeln aus Bzl. + Lg., die bei 120° schm. u. sich gegen 220° unter Gasentw. zers.; ll. in h. W., CS_2, Bzl.; sll. in h. Pyridin; etwas l. in k. AA., Ä.; fast unl. in k. W., Lg. — Diphenylhydrazon, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. F. 133°. — p-Bromphenylosazon, $HO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$. F. 168°; zl. in w. AA.; ll. in h. Bzl., Lg., Chlf., Ä., Pyridin, schwerer in CS_2, unl. in Lg. — Die Oxydation des Glycerinaldehyds mittels Brom in wss. Lsg. vollzieht sich nicht be-

Digitized by Google

sonders glatt; die Ausbeute an reinem Kupfersalz der *r-Glycerinsäure*, $OH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, erreichte nur ca. 21% der Theorie. — Zur Darst. des *Glycerinaldehydchlorhydrins (β-Oxy-α-chlorpropionaldehyds)*, $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHO$, erwärmt man das zugehörige, aus Akroleïnacetal und unterchloriger Säure erhältliche Acetal (WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1799; C. **98**. II. 419) ½ Stunde mit der zwölffachen Menge $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure. Der chlorierte Aldehyd, ein gelbliches, schweres Öl, l. sich in h. W., ist mischbar mit A., Ä.; reduziert alkal. Hg- u. ammoniakalische Ag-Lsgg. schon in der Kälte; Kp_{20}. 118° nicht ganz ohne Zers.; riecht punschartig; die Dämpfe greifen die Schleimhäute noch heftiger an, als diejenigen des Akroleïns; die α-Stellung des Halogens folgt aus der B. eines sauren Borsäureesters (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3489; C. **1900**. I. 102). — p-Bromphenylhydrazon, $C_9H_{10}ON_2ClBr$. Gelbrote, sich leicht bräunende Nädelchen aus A.; F. 61°; fast unl. in W., Lg., sonst ll. — Als der *r*-Glycerinaldehyd in 1%ig. alkoh. Salzsäure 5 Tage sich selbst überlassen blieb, wandelte er sich in das schon von WOHL (l. c.) beschriebene *Diäthylacetal* (Kp_{17}. 136°) um. — Das sich, wie erwähnt, zum Nachweis des Glycerinaldehyds besonders eignende *Phloroglucinderivat*, $C_{15}H_{16}O_6$, schied sich nach neun- bis zehntägigem Stehen einer wss., mit wenigen Tropfen Schwefelsäure vermischten Lsg. von 1 Mol.-Gew. Glycerinaldehyd und 2 Mol.-Gew. Phloroglucin in perlmutterglänzenden Blättchen fast vollständig ab. Färbt sich beim Erhitzen oberhalb 200° orangè, schm. aber noch nicht bei 280°; zl. in Pyridin, Eg.; kl. in Chlf., CS_2, Bzl., k. W.; unl. in Lg., Ä.; die alkal. Lsg. reduziert FEHLING'sche Fl., sowie Hg- und Ag-Salze. — Für die Bereitung des *Glycerinaldehydoxims*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH : N \cdot OH$, bedarf man einer völlig chlorfreien Hydroxylaminlsg., die man leicht erhält, wenn man die alkoh., aus dem Chlorhydrat u. Na-Äthylat bereitete, noch etwas basisch-salzsaures Salz enthaltende Hydroxylaminlsg. mit Bleioxyd schüttelt. Das zur Entfernung der letzten Spuren freien Hydroxylamins zuletzt mit P_2O_5 auf 75° erwärmte Oxim ist ein dickfl. Liquidum von neutraler Rk. und bitterem Geschmack; mischbar mit W., A., Pyridin. — Die wss. Lsg. giebt mit ammoniakal. Bleiacetat einen weifsen Nd. der Zus. $C_3H_7O_3N \cdot 3PbO$, der sich beim Erhitzen gelb färbt und bald über 100° verglimmt. — Bei dem Abbau des Glycerinaldehyds zum *Glykolaldehyd*, $HO \cdot CH_2 \cdot CHO$, verreibt man je 5 g Oxim u. gesiebtes Ätzkali, erhitzt, bis die M. aufschäumt, und zertrümmert das Glas durch Eintauchen in 100 ccm eisgekühlte, 50%ige Essigsäure. Zum Nachweis des Aldehyds stumpft man die S. mit Soda fast völlig ab und fügt Phenylhydrazin hinzu; es scheidet sich dann das von FISCHER bereits beschriebene Phenylosazon des Glykolaldehyds ab; glänzende, gelbliche Blättchen aus 96%ig. A., die bei 160° schm., deren F. nach wiederholtem Umkrystallisieren jedoch auf 179° steigt. — Diphenylosazon des Glykolaldehyds, $(C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5)_2$. Hellgelbe, lanzettförmige Nadeln aus Pyridin oder sehr viel A.; F. 207°; Lsg. in w. Eg. smaragdgrün, in konz. Schwefelsäure dunkelviolett. — Besonders charakteristisch für den Glykolaldehyd ist das *p-Nitrophenylosazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; weinrote flimmernde Nädelchen aus Pyridin und Toluol; scharlachrote, sternförmig angeordnete Nädelchen aus Benzonitril; F. 311° unter Gasentw.; fast unl., aufser in w. Nitrobenzol, Anilin, Pyridin und anderen N-haltigen organischen Fll.; zeigte die BAMBERGER'sche Rk. der Nitrophenylosazone (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1806; C. **99**. II. 200) sehr deutlich. — Behufs *Kondensation des Glycerinaldehyds zu Akrose* wurde die Lsg. des Aldehyds in 1%ig. Kali bei 0° 9—10 Tage stehen gelassen; die gelbrot gewordene Fl. reduzierte dann h. FEHLING'sche Lsg. unter Verbreitung eines intensiven Caramelgeruchs und gab, mit Phenylhydrazin und Essigsäure mehrere Wochen bei 40° digeriert, das *Phenyl-β-akrosazon*, $C_{18}H_{22}O_4N_4$; kugelige Aggregate hellgelber Nädelchen aus 50%ig. A.; F. 50°. Ausbeute etwa 4% der Theorie. — *p-Bromphenyl-β-akrosazon*, $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$ (vgl. FISCHER, CURTISS, Ber. Dtsch. chem.

Digitized by Google

Ges. **25**. 1031; C. **92**. I. 739). Perlmutterglänzende Flitter, bezw. hellgelbe Nadeln aus 60%ig. A.; F. 180—182°. — Das gleiche Prod. wurde auch aus einer glycerinaldehydfreien Rohglycerose gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3095—3110. 12/11. [9/7.*] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

W. A. Bone und **C. H. G. Sprankling**, *Untersuchungen über alkylsubstituierte Bernsteinsäure. III. Dissociationskonstanten.* Die Vff. haben eine Reihe neuer alkylsubstituierter Bernsteinsäuren dargestellt und geben für dieselben folgende Konstanten an:

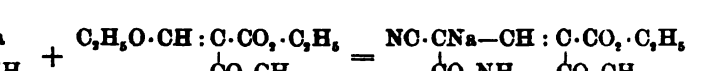
	F. Grade	*K.*
sym.-Diisobutylbernsteinsäure-trans	195	0,0225
„ -cis	97—98	0,056
α-α_1-Methylpropylbernsteinsäure-trans	158—160	0,0355
„ -cis	92—93	0,0271
α-α_1-Methylisobutylbernsteinsäure-trans . . .	133	0,0427
„ -cis	88—90	0,0236
α-α_1-Methylisoamylbernsteinsäure-trans . . .	141—142	0,0236
„ -cis	93	0,0385
α-α-Dimethyl-α_1-äthylbernsteinsäure	139—140	0,0566
α-α-Dimethyl-α_1-propylbernsteinsäure	145	0,060
α-α-Dimethyl-α_1-isopropylbernsteinsäure . . .	141—142	0,0158
α-α-Dimethyl-α_1-isobutylbernsteinsäure . . .	143—144	0,0432
α-α-Dimethyl-α_1-isoamylbernsteinsäure . . .	143—144	0,0616

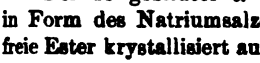
Die Resultate ergeben, daſs jede Alkylgruppe einen eigenen Einfluſs auf die Konstante ausübt, der von ihrer Masse und Struktur abhängt. Bei den normalen Radikalen ist eine Zunahme in der M. des Alkyls immer von einem korrespondierenden Anwachsen der Konstanten begleitet. Bei den Isoradikalen ist der Struktureffekt dem der M. entgegengesetzt, auſser bei den cis-α-α_1-substituierten SS. Die Gröſse des Isoeffekts ist abhängig von der Nähe der Isobindung zum Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppe trägt. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 184—85.) POSNER.

G. Giemsa, *Über einige Verbindungen des Glucuronsäurelaktons.* Die folgenden Körper wurden durch Lösen des fein gepulverten *Glucuronsäurelaktons*, $C_6H_8O_6$, in wenig W. und Erwärmen mit alkoh. Lsgg. von Hydroxylamin, Semicarbazid und Hydrazinen dargestellt. — *Oxim*, $C_6H_9O_6N$. Drusen groſser wasserheller Krystalle aus A.; F. 149° unter Zers.; wl. in A., Ä.; Löslichkeit in W. = 21,2%; $[\alpha]_D$ = +14,40°. — K-Salz. $[\alpha]_D$ = +11,73°. — *Semicarbazon*, $C_7H_{11}O_6N_3$. Seidenglänzende, lange Nadeln aus W.; F. 188° unter Zers.; wl. in A., Ä.; in W. von Zimmertemperatur zu 0,57% l. — K-Salz. $[\alpha]_D$ = −20,83°. — *Benzylphenylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_5N_2$. Nadeln aus 90%ig. A.; F. 141° unter Zers.; in W. zu 0,1% l. — K-Salz. Büschelförmig gruppierte Nadeln; F. 176—178°; $[\alpha]_D$ = −20,29°. — *Bromphenylhydrazon*, $C_{12}H_{13}O_5N_2Br$. Drusen derber, langgestreckter, quadratischer Tafeln aus A., die sehr stark lichtbrechend sind; F. 142° unter Zers.; unl. in k. W.; wl. in Ä., leichter in A. — K-Salz. Nadeln aus A.; wl. in W., A.; swl. in Ä.; rechtsdrehend. — *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 160°; unl. in W.; swl. in k. A., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2996—98. 12/11. [13/8.] Chem. Abteil. d. physiolog. Inst. Berlin.) STELZNER.

G. Errera, *Untersuchungen über die gemischten Methenylverbindungen. III. Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid.* Die Natriumverb. des Cyanacetamids reagiert mit Äthoxymethylenacetessigester in alkoholischer Lsg. nach folgender Gleichung:

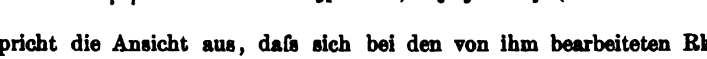
Digitized by Google



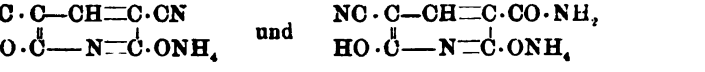
Der so gebildete *α'-Oxy-β'-cyan-α-pikolin-β-carbonsäureester*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$, wird in Form des Natriumsalzes zu 70% der theoretischen Ausbeute ausgeschieden. Der freie Ester krystallisiert aus A. in glänzenden Blättchen. Das Kaliumsalz, $K \cdot C_{10}H_9O_3N_2$, ist in A. wl. Bei der Verseifung des Esters mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit wässeriger Alkalilauge entsteht *α'-Oxy-β'-carbonamid-α-pikolin-β-carbonsäure*,  (krystallin. Pulver, das sich bei 300° schwärzt, ohne zu schm.), bei zweistündigem Erhitzen mit Salzsäure (D. 1,1) auf 120° entsteht die *α'-Oxy-α-pikolin-β-β'-dicarbonsäure*, $C_8H_7O_5N$. Diese krystallisiert mit 1 Mol. Krystallw. in Blättchen oder in Nadeln, die sich allmählich in Blättchen verwandeln, F. 303°. Wird die Dicarbonsäure mehrere Stunden mit Salzsäure (D. 1,1) auf 120° oder kürzere Zeit auf 130° erhitzt, so werden die Carboxylgruppen abgespalten, und es entsteht *α-α'-Oxypikolin*, C_6H_7ON. Unbeständige Nadeln aus W. mit 4—5 Mol. H_2O; aus Bzl. Krystalle vom F. 159°. Das Chlorhydrat schm. wasserhaltig bei 80 bis 85°, wasserfrei oberhalb 150°. Wss. Oxypikolinlsg. entfärbt Bromwasser augenblicklich unter B. von *β-β'-Dibrom-α-α'-oxypikolin*, $C_6H_5ONBr_2$ (Nadeln aus A., F. 238—239°).

Der Vf. spricht die Ansicht aus, daſs sich bei den von ihm bearbeiteten Rkk. (entgegen seiner früher geäuſserten Anschauung) zuerst die gemischten Methenylverbb. bilden; diese erleiden dann entweder cyklische Kondensation, oder es reagieren zwei Moleküle der gemischten Methenylverb. aufeinander unter B. zweier Moleküle der einfachen Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2969—73. 12/11. [Juli.] Messina. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Errera, *Kondensation des Cyanacetamids mit Chloroform*. Der Vf. hat früher (Gaz. chim. ital. **27**. II. 412; C. **98**. I. 37) die Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Cyanacetamid u. Chlf. untersucht und zwei Verbb. $C_7H_6O_2N_4$ und $C_7H_5O_3N_4$ beschrieben, denen er die Formeln:



zuerteilte. Aus Gründen der Analogie mit den bei verwandten Rkk. gemachten Erfahrungen schreibt der Vf. jenen Verbb. neuerdings ringförmige Konstitution zu, entsprechend den Formeln:



(in welchen die Stellung des Wasserstoffs willkürlich gewählt ist). Ohne befriedigende Erklärung bleibt bei dieser Auffassung die auſserordentliche Beständigkeit der Verbb. gegen SS. u. Alkalien. Das *Ammoniumsalz des α-α'-Dioxy-β-β'-dicyanpyridins*, $C_5HN(CN)_2(OH)(ONH_4)$, kann man aus Salzsäure (D. 1,1) krystallisieren oder mit der äquivalenten Menge NaOH in wss. Lsg. kochen, ohne daſs Ammoniak abgespalten wird. Löst man die Verb. in warmer konz. H_2SO_4 und fällt mit W., so erhält man das *Ammoniumsalz des α-α'-Dioxy-β-β'-cyancarbonamidpyridins*, $C_5HN(CN)(CO \cdot NH_2)(OH)(ONH_4)$, in welchem das Ammonium ebenfalls auſserordentlich fest gebunden erscheint. Die Verb. löst sich sehr wenig in W., leicht in Alkalien; die wss. Lsg. wird durch Salmiaklsg. gefällt. Beim Eindampfen mit viel überschüssiger Kalilauge

Digitized by Google

wird die Verbindung in das *Monamid der α-α'-Dioxy-β-β'-pyridindicarbonsäure*, $H_2N\cdot OC\cdot C(OH)=CH=C(OH)\cdot CO_2H$ (Nadeln aus W., F. 213° unter Zers.), übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2973—76. 12/11. [Juli.] Messina. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Errera und **F. Perciabosco**, *Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester*. (Vorläufige Mitteilung.) Durch Einw. von Jod in äth. Lsg. auf Natriumcyanessigester haben THORPE und YOUNG (Proceedings Chem. Soc. **16**. 114; C. **1900**. II. 38) eine bei 120° schm. Verb. erhalten, welche sie als Dicyanbernsteinsäureester auffassen. Die Einw. von Halogen (Jod und Brom) auf äth. Lsg. von Natriumcyanessigester ist von den Vff. ebenfalls untersucht worden; sie erhielten dabei eine bei 119° schm. Verb., die auch in der Zus. der Verb. von THORPE u. YOUNG ähnlich ist, aber ein höheres Molekulargewicht hat u. sich als Trimethylentricyantricarbonsäureester erwiesen hat. Zur gleichen Verb. gelangten die Vff. auch durch Einw. von Bromcyanessigester auf Natriumcyanessigester. Bei beiden Darstellungsweisen wurden verschiedene Nebenprodd. erhalten, die noch nicht näher untersucht sind, u. die teils als Glutakonsäurederivate, teils als Trimethylenderivate angesprochen werden.

Bromcyanessigester, $(CN)CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, wurde durch Schütteln von Cyanessigester mit der berechneten Menge Brom in Ggw. von W. erhalten, Kp_{40}. ca. 135°. — *Trimethylentricyantricarbonsäuretriäthylester*, $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CN)<\begin{matrix}C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\\ C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}$, krystallisiert in Nadeln oder Blättchen vom F. 119°. Ll. in A. und w. Bzl., kl. in PAe. Von Alkalien wird der Ester aufserordentlich leicht verändert. Kocht man ihn mit Barytw., so entsteht die von SCHACHERL (LIEBIG's Ann. **229**. 89) und von BUCHNER (LIEBIG's Ann. **284**. 197) beschriebene *Trimethylentetracarbonsäure*, $C_7H_8O_8$. Bei Einw. k. verd. Barytw. entstehen andere Zersetzungsprodukte, von denen eines vielleicht Tricyantrimethylen (F. 182—184°), ein anderes vielleicht Trimethylencyantricarbonsäure (F. 194—195°) ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2976—81. 12/11. [Juli.] Messina. Univ.-Lab.) PRAGER.

R. S. Morrell und **J. M. Crofts**, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen. II.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 171. — C. **1900**. II. 947.) POSNER.

Hugo Borntraeger, *Welche Rolle spielt die Humussäure in der Natur*. Sie absorbiert in nassem Zustande bedeutende Mengen von Ammoniak, das sie so leicht nicht wieder abgiebt, nur durch die S. der frischen Pflanzenkeime wird dasselbe wieder entzogen, während abermals Humussäure abgeschieden wird. Sie bildet unter gewissen Umständen aus der Pflanzenfaser in Ggw. von W. und Wärme Pflanzengummi und Zucker. Dafs dies thatsächlich der Fall ist, hat Vf. durch Verss. bewiesen. So erhielt er durch Behandeln von 100 g Pflanzenfaser mit 20 g Humussäure in Form von Kasseler Braun, und 20 g W. unter Druck (glattweg), 8 g Zucker und 20 g Pflanzengummi.

Dafs Pflanzenfaser oder Cellulose durch Kochen mit starken SS., wie Salzsäure und Schwefelsäure, mit viel W. zu Zucker invertiert werden, ist nichts Neues, dafs dagegen die so schwache Humussäure dies im stande ist, gehört zu den Neuheiten der Wissenschaft. Vf. bemerkt noch, dafs die Zuckerbildung nur unter Druck vor sich geht, ohne Druck bildet sich selbst bei längerem Kochen aus Pflanzenfaser Humussäure u. W., kein Zucker. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 516—17.) ARENDT.

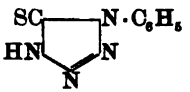
A. Hugershoff und **W. Chr. König**, *Einige isomere Acetylthioharnstoffe der Naphtalinreihe*. Wie HUGERSHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3649; C. **1900**. I. 331) gezeigt hat, entstehen bei der Einw. von Acetanhydrid auf gewisse Monoaryl-

Digitized by Google

thioharnstoffe Acetylderivate, welche sich beim Erhitzen über den F. in höherschm. isomere Körper umlagern. Die Glieder der beiden Reihen unterscheiden sich voneinander durch das Verhalten gegen HgO und Natronlauge (vgl. das folgende Ref.). Die Isomerie der beiden Verbindungsklassen ist auf eine Umlagerung:

$$SC\langle^{NH\cdot R}_{NH\cdot CO\cdot CH_3} \longrightarrow HS\cdot C\langle^{N\cdot R}_{NH\cdot CO\cdot CH_3}, \text{ bezw. } HS\cdot C\langle^{N\cdot R}_{N:C(OH)\cdot CH_3}$$

zurückzuführen. Für die doppelte Isomerisation im Sinne der letzteren Formel spricht, daſs die Acetylarylisothiocarbamide bei der Lsg. in verd. Natronlauge 2 Mol.-Gew. Alkali erfordern. — Repräsentanten der einfachen Isomerisation ($>CS \longrightarrow >C\cdot SH$) sind bereits von FREUND und HEMPEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 74; C. **95**. I. 428) in den beiden Tetrazolderivaten:



und

isoliert worden. — Neu dargestellt wurden: *Acetyl-α-naphtylthiocarbamid*, $CH_3CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, durch kurzes Erwärmen von 20 g *α-Naphtylthioharnstoff* mit 12 g Essigsäureanhydrid; Kryställchen, die bei 146° schm., dann wieder erstarren und sich von neuem bei 180—190° verflüssigen. — *Acetyl-α-naphtylisothiocarbamid*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C(SH):N\cdot C_{10}H_7$, bezw. $CH_3\cdot C(OH):N\cdot C(SH):N\cdot C_{10}H_7$. Verfilzte Nadeln aus Bzl. oder A.; F. 197°; swl. in A., Bzl., Ä., Lg., CS_2, leichter in Eg.; identisch mit der von MIQUEL (Bull. Soc. Chim. Paris **28**. 103) aus Acetylsenföl und α-Naphtylamin gewonnenen Substanz. — *Acetyl-β-naphtylthiocarbamid*, $C_{13}H_{12}ON_2S$. Spitze, rosettenförmig angeordnete Nädelchen aus A.; F. 145°. — *Acetyl-β-naphtylisothiocarbamid*, $C_{13}H_{12}ON_2S$. Schmale Prismen aus A.; F. 158°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3029—32. 12/11. [29/10.] Agrik.-chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

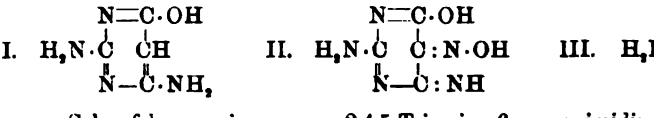
A. Hugershoff u. **W. Chr. König**, *Verhalten der isomeren Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge*. Die labilen Acetylthioharnstoffe zerfallen, wenn sie, wie z. B. der Acetyl-β-naphtyl- und der Acetyl-p-tolylthioharnstoff, durch das Alkali nicht bereits vorher isomerisiert werden, beim Erwärmen mit konz. Natronlauge in Rhodanate und Acetanilide; dagegen vollzieht sich der Zerfall der stabilen Isomeren unter B. von Essigsäure und der zugehörigen Thioharnstoffe (vgl. HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3649; C. **1900**. I. 331, sowie das voranstehende Ref.). — Als 2 g *Acetyl-α-naphtylthiocarbamid* mit 10 ccm 33%iger Natronlauge ½ Stunde erwärmt worden waren, entstand eine breiige M.; durch W. wurden derselben groſse Mengen *Rhodannatrium* entzogen, während der Rückstand sich als *Acet-α-naphtalid* (seidenweiche Nadeln aus A.; F. 158°) erwies. — *Acetyl-α-naphtylisothiocarbamid* gab dagegen bei der gleichen Behandlung Na-Acetat und *α-Naphtylthioharnstoff*, schuppenförmige Plättchen aus A.; F. 196—197°. — *Acetyl-β-naphtylthiocarbamid* lieferte *β-naphtylthioharnstoff* (Schuppen aus A.; F. 186°) und nur Spuren von Rhodanwasserstoffsäure. — *Acetyl-β-naphtylisothiocarbamid* zerfiel fast quantitativ in essigsaures Na und β-Naphtylthioharnstoff. — *Acetyl-o-tolylthiocarbamid* lieferte *Acet-o-toluid*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Nädelchen aus A.; F. 108°), *Acetyl-o-tolylisothiocarbamid* dagegen *o-Tolylthioharnstoff* (Prismen aus A.; F. 156°). — Aus *Acetyl-p-tolylthioharnstoff* entstand, wie auch aus der *Isoverbindung*, *p-Tolylthioharnstoff* (Krystalle aus A.; F. 182°); im ersteren Fall enthielten die alkal. Waschwässer geringe Mengen Rhodanwasserstoffsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3033—35. 12/11. [29/10.] Agrikult.-chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

K. C. Browning, *Über Ferrocyanwasserstoffsäure*. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 172. — C. **1900**. II. 1151.) POSNER.

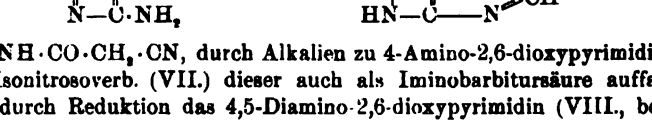
Digitized by Google

Walther Borsche, *Über die Zusammensetzung der isopurpursauren Salze.* In seiner Arbeit über die Konstitution der Metapurpursäure (S. 974) hat der Vf. die Ansicht ausgesprochen, dafs die *Isopurpursäure* ein *Dicyandinitrooxyphenylhydroxylamin*, $(CN)_2(NO_2)_2(HO)C_6 \cdot NH \cdot OH$ [auf S. 2720, Zeile 2 von oben des Originals ist diese Formel irrtümlicherweise $(CN)_2(NO)_2(HO)C_6 \cdot NH \cdot OH$ gedruckt] sein möchte. Diese neue Formel enthält nun 1 Atom Sauerstoff mehr, als die bisher für die Isopurpursäure gebrauchte. Die S. selbst hat noch nicht analysiert werden können, und ihre ältere Formel stützt sich lediglich auf die Annahme, dafs die Isopurpurate 1 Mol. H_2O enthalten. Detaillierte Analysen von isopurpursauren Salzen sind von HLASIWETZ (LIEBIG's Ann. **110**, 292) veröffentlicht worden, welcher für das K-Salz unter Annahme der Formel $C_8H_4O_6N_5K$ für H 1,32 berechnet u. 1,49 gefunden hat. Da man aber, was auch NIETZKI und PETRI (S. 182) hervorheben, bei der Analyse hoch nitrierter Verbb. den H-Gehalt sehr erheblich zu hoch finden dürfte, so ist der Vf. der Ansicht, dafs die Analysenzahlen von HLASIWETZ ebensogut mit der Formel $C_8H_2O_6N_5K$ übereinstimmen, für welche sich H = 0,66 berechnet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2995—96. 12/11. [19/10.] Chem. Inst. der Univ. Göttingen.) STELZNER.

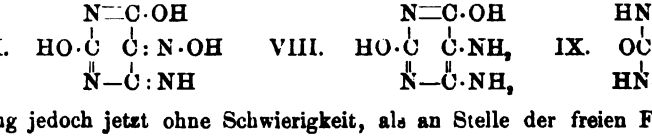
Wilhelm Traube, *Der synthetische Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins u. Caffeïns aus der Cyanessigsäure.* Wie der Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1371; C. **1900**. I. 1272) gezeigt hat, wandelt sich das aus Guanidin, $NH:C(NH_2)_2$, und Cyanessigester, $CN \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, erhältliche Cyanacetylguanidin, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, durch alkal. Agenzien in das isomere 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin (I.) um. Die Isonitrosoverb. (II.) des letzteren



wird von Schwefelammonium zum 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (III.) reduziert; durch Kochen mit Ameisensäure geht die o-Diaminobase über die Formylverb. (IV.) in Guanin (V.) über. — In analoger Weise liefs sich der Cyanacetylharnstoff, $NH_2 \cdot$



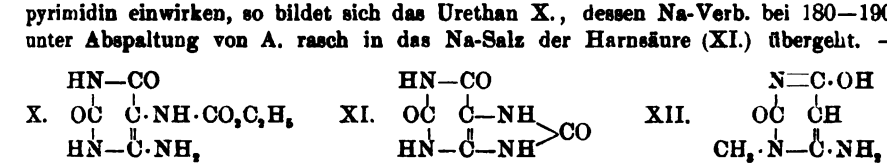
$CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, durch Alkalien zu 4-Amino-2,6-dioxypyrimidin (VI.) umlagern; die Isonitrosoverb. (VII.) dieser auch als Iminobarbitursäure auffafsbaren Substanz gab durch Reduktion das 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (VIII., bezw. tautomer als Iminouramil zu formulieren), welches beim Kochen mit Ameisensäure unter Abspaltung von nur 1 Mol. H_2O eine Formylverb. lieferte. Diese Formylverb., deren CHO-Gruppe, wie auch in IV. angenommen ist, in Stellung 5 haften dürfte (vgl. die weiter unten beschriebene Synthese des Caffeïns), hatte sich bei den früheren Verss. durch Erhitzen nicht in Xanthin (IX.) überführen lassen. Diese Umwandlung



gelang jedoch jetzt ohne Schwierigkeit, als an Stelle der freien Formylverb. deren Na-Salz auf 220° erhitzt wurde. Obwohl letztere Rk. glatt verläuft, ist es für die praktische Gewinnung des Xanthins bequemer, dieses nach STRECKER-FISCHER aus synthetischem Guanin darzustellen, denn die B. des Cyanacetylharnstoffs vollzieht sich nur bei Anwendung kleiner Substanzmengen glatt, und die Umlagerung in das

Digitized by Google

Pyrimidinderivat erfolgt hier nicht so leicht wie beim Cyanacetylguanidin. Läfst man an Stelle der Ameisensäure Chlorkohlensäureester auf das 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin einwirken, so bildet sich das Urethan X., dessen Na-Verb. bei 180—190° unter Abspaltung von A. rasch in das Na-Salz der Harnsäure (XI.) übergeht. —



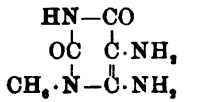
Beim Ersatz des Harnstoffs durch dessen Alkylderivate liefs sich die Synthese auch zur Gewinnung alkylierter Xanthine u. Harnsäuren verwerten. Als das $POCl_3$ langsam zu einem Gemisch von Cyanessigsäure, Methylharnstoff u. Pyridin (zur Bindung des freiwerdenden HCl) hinzugetropft wurde, entstand der Cyanacetylmethylharnstoff, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, der auf analogem Wege wie die nicht methylierte Verb. in 3-Methylxanthin und 3-(δ- oder ζ-)Methylharnsäure umgewandelt wurde. — Aus dem symmetrischen Dimethylharnstoff liefsen sich schliefslich auf dem gleichen Wege 1,3-Dimethylxanthin (Theophyllin) u. 1,3-Dimethylharnsäure erhalten. Ferner gelang eine bequeme Synthese des 1,3,7-Trimethylxanthins (Caffeïns) durch Kochen der Formylverb. des 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidins (vergl. unten) mit Jodmethyl in Na-Äthylatlsg. Dafs bei dieser Rk. Caffeïn und nicht das isomere 1,3,9-Trimethylxanthin entstand, ist der Beweis dafür, dafs bei der Formylierung des 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidins — und analog bei den anderen 4,5-Diaminopyrimidinen — der Ameisensäurerest in die Aminogruppe in Stellung 5 (und nicht in 4) eingetreten ist.

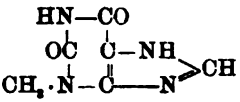
Experimentelles. Zur *Darstellung des Cyanacetylharnstoffs* läfst man 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ sehr langsam zu einem Gemisch von 6 Mol.-Gew. Harnstoff u. 2 Mol.-Gew. Cyanessigsäure zutropfen; durch stetes Schütteln und eventuelles Kühlen ist einer allzu starken Erhitzung des Reaktionsprod. vorzubeugen. Der mit k. W. gereinigte Harnstoff (5 g) wird behufs Isomerisation zum *4-Amino-2,6-dioxypyrimidin* (VI.) in 40%ige Natronlauge (10 ccm) eingetragen. Löst man das durch Essigsäure in Freiheit gesetzte Pyrimidin in h. W., welches die nötige Menge Nitrit enthält, u. säuert mit Essigsäure an, so krystallisiert das saure Na-Salz der *Isonitrosoverbindung* (VII.) in dunkelrosa gefärbten, mkr. Nädelchen aus. Mit Schwefelammonium reduziert, liefert diese Substanz das *4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin* (VIII.), das man in Gestalt seines wl. Sulfats isoliert. Durch mehrstündiges Kochen dieses Salzes mit der äquivalenten Menge Na-Formiat u. dem 10—20-fachen Gewicht 90%ig. Ameisensäure geht das Diamin in die *5-Formylverbindung* über. — Na-Salz. Aus verd. Natronlauge durch A. gefällt; Nadeln aus W.; die wss. Lsg. giebt mit Silbernitrat einen gelblichen, beim Kochen sich schwärzenden Nd., mit $BaCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$ amorphe, beim Kochen krystallinisch werdende Fällungen. — Durch Trocknen des Na-Salzes bei 100° u. Steigern der Temperatur auf 220°, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, bildet sich Xanthinnatrium, aus welchem 60—70% der angewandten Formylverb. an reinem *Xanthin* (IX.) erhalten wurden. Behufs sicherer Identifizierung wurde das synthetische Prod. nach E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2563; C. **98**. II. 1174) in Bromcaffeïn vom F. 206° übergeführt. — Durch Zufügen von Chlorkohlensäureester zu einer alkal. Lsg. des 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidins fiel das *Urethan* X. als krystallinischer Nd. aus; breite Nadeln aus W.; zll. in h. W.; wl. in A.; swl. in Ä., Chlf. — Das Na-Salz, ein krystallinischer Nd., wandelt sich beim Erhitzen auf 150° u. später auf 180—190° in harnsaures Na um; die Ausbeute an gereinigter *Harnsäure* (XI.) erreichte 40—50% des Urethans. Nach Claus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 227) mit Permanganat oxydiert, gab die S. Allantoin, $C_4H_6O_3N_4$.

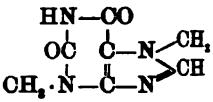
Zur Darst. des *Cyanacetylmethylharnstoffs*, $C_5H_7O_2N_3$, erwärmt man ein Gemisch

Digitized by Google

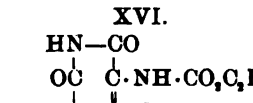
von je 10 g Cyanessigsäure u. Methylharnstoff mit 20 g Pyridin bis zur Lsg., kühlt dann wieder ab und läßt ganz langsam 10 g $POCl_3$ zutropfen. Das aus W. umkrystallisierte Prod. scheidet mit 20%iger Natronlauge nach kurzer Zeit glänzende Blättchen eines Na-Salzes ab, die nach einiger Zeit wieder in Lsg. gehen, worauf die Fl. sich erwärmt und plötzlich zu einem Brei seidenglänzender Nadeln des *3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidins* (XII.) erstarrt. Letzteres scheidet sich aus viel h. W. in Krystallen ab, die in verd. Alkalien ll., in verd. SS. wl. sind. — *Isonitrosoverbindung*, $C_6H_6O_3N_4$. Purpurrote, würfelförmige Krystalle; swl. in W.; ll. in wss. Alkalien mit gelbroter Farbe. — Na-Salz. Gelbrote Nadeln. — Gab bei der Reduktion mit Schwefelammonium *3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin* (XIII.), das mit viel Schwefel gemengt ausfiel und durch verd. Salzsäure gel. wurde; kleine, schief abge-

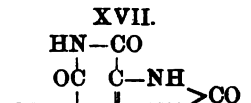
XIII. 

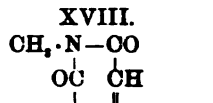
XIV. 

XV. 

schnittene Prismen aus sehr viel W.; l. in Alkalien und SS.; letztere Lsgg. färben sich an der Luft allmählich schön rot; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung. — *Formylderivat*, $C_6H_8O_3N_4$, durch zweistündiges Kochen der Base mit der vierfachen Menge 90%ig. Ameisensäure dargestellt; Büschel glänzender Nadeln aus W.; wl. in h. W.; fast unl. in A., Ä., Chlf.; in Alkalien und stärkeren Mineralsäuren unter Salzbildung l. — Das als gelbliche Krystallkruste gewonnene Na-Salz ging bei allmählichem Erhitzen auf 220° in das Na-Salz des *3-Methylxanthins* (XIV.; vgl. E. Fischer, F. Ach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1980; C. **98**. II. 768) über, das sich durch dreistündiges Erhitzen mit Jodmethyl und wss. Kali im Rohr auf 80° in *Theobromin* (XV.) umwandeln ließs. — Als das 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin in verdünnter Salzsäure gel., mit 1 Mol.-Gew. Chlorkohlensäureester vermischt und unter kräftigem Schütteln 2 Mol.-Gew. Natronlauge in kleinen Anteilen zugefügt wurden, schied sich das *Urethan* XVI. zu 80% der Theorie krystallinisch ab, stark glänzende Prismen aus W.; wl. in A., Ä.; ll. in Alkalien und Mineralsäuren. — Die B. der *3-Methylharnsäure* (XVII.) war nach mehrstündigem Erhitzen des Urethans auf 230—240° beendet; das Prod. schied sich

XVI. 

XVII. 

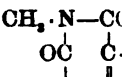
XVIII. 

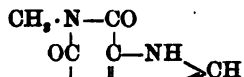
aus h. W. in mkr. Prismen oder anscheinend rechtwinkligen Tafeln mit 1 H_2O ab. — Die 3-Methylharnsäure existiert, wie bekannt (vgl. E. Fischer, F. Ach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2721; C. **99**. II. 422), in drei Formen; da die hier gewonnene Verb. sich erst in ca. 550 Tln. sd. W. l., so ist sie mit der α-S. von Hill sicherlich nicht identisch; ob indessen die δ-S. von v. Loeben (Liebig's Ann. **298**. 181; C. **98**. I. 205) oder die ζ-S. von E. Fischer und F. Ach (l. c.) vorliegt, konnte noch nicht entschieden werden, da das Verhalten der Substanz gegen $POCl_3$ noch nicht geprüft ist.

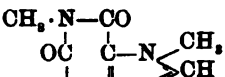
Läßt man unter lebhaftem Schütteln und zeitweiser Kühlung 5 g $POCl_3$ zu einer Lsg. von je 5 g *symmetrischem Dimethylharnstoff*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, und Cyanessigsäure in 10 g Pyridin langsam zutropfen und dampft den in wenig W. gel. Sirup unter Zusatz von Ammoniak ein, bis alles Pyridin verjagt ist, so gewinnt man das *1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin* (XVIII.) in kompakten, meist stark gefärbten Krystallen. Glänzende säulenförmige Krystalle aus W.; zll. in h. W.; weit

Digitized by Google

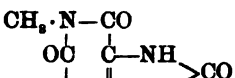
stärker basisch als die Monomethylverb. (XII.). — Isonitrosoderivat, $C_6H_8O_3N_4 + H_2O$. Dunkelrote Täfelchen aus W., fast unl. in A., Ä.; giebt mit Natronlauge ein ziegelrotes Salz. — *1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin* (XIX.) aus der Nitrosoverb. durch Reduktion mit Schwefelammonium dargestellt; Nädelchen aus A.; F. 209°. — Beim Kochen mit Ameisensäure entstand das *Formylderivat*, $C_7H_{10}O_3N_4$; glänzende, in h. W. ll. Nädelchen; schm. bei 252° unter Abspaltung von W. und Übergang in *Theophyllin* (XX.); letsteres (F. 264°) kann man auch direkt erhalten,

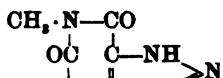
XIX. 

XX. 

XXI. 

wenn man das 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin mehrere Stunden mit Ameisensäure kocht, im Wasserbade eindampft, den Rückstand schm. und das Prod. mehrmals aus W. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. — Zum *Caffeïn* (XXI.) dagegen gelangt man durch mehrstündiges Kochen der Formylverb. mit Jodmethyl in Na-Äthylatlsg.; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 228—229°. — *Urethan des 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidins*, $C_9H_{14}O_4N_4$. Prismen aus A.; sll. in w. W.; schm. bei 206—207° unter Abspaltung von A. und B. von *1,3-Dimethylharnsäure* (XXII.). Die S. krystallisierte aus wenig h. W. mit 1 Mol. H_2O und gab mit

XXII. 

XXIII. 

konz. Ammoniak feine Nädelchen des von E. Fischer u. L. Ach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2421; C. **95**. II. 1148) bereits beschriebenen Ammoniumsalzes. — Löst man das 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin in genau 1 Mol.-Gew. Salzsäure und fügt 1 Mol.-Gew. Na-Nitrit hinzu, so färbt sich die Fl. dunkel und scheidet das *Azimid* XXIII. ab; Prismen aus W.; wl. in A.; zwl. in W. (Ber. **33**. 3035—56. 12/11. [27/10.] Chem. Abteil. d. pharmakol. Inst. Berlin.) Stelzner.

Frédéric Reverdin u. **Pierre Crépieux**, *Nitrierung des m-Chlortoluols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 838—39. 5/11. — C. **1900**. II. 949.) Hesse.

Raphael Meldola und **Elkan Wechsler**, *Die Nitrierung des Acetamino-o-phenylacetats (Diacetyl-o-aminophenol). Eine Korrektion.* Die Vff. stellen eine frühere Beobachtung (Meldola, Woolcott und Wray, J. Chem. Soc. London **69**. 1325; C. **96**. II. 777) richtig, nach der bei der Nitrierung von Acetamino-o-phenolacetat zuerst ein Mononitro- und bei weiterer Nitrierung ein Dinitroderivat entstehen soll. Es hat sich gezeigt, daſs unter allen Umständen ein Dinitroderivat entsteht, und die frühere Angabe auf einem Analysenirrtum beruht. Das *Dinitroacetamino-o-phenol*, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NHCOCH_3 \cdot OH$. Krystallisiert aus h. W. in langen Nadeln vom F. 201°. Eine Acetylgruppe wird bei der Nitrierung abgespalten. Das Dinitroderivat wird durch Kochen mit Natriumhydroxyd leicht hydrolysiert, und es entsteht *Pikraminsäure* vom F. 167—168°. Letztere liefert durch Diazotierung 2-Chlor-4,6-dinitrophenol vom F. 110—111°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 180—81.) Posner.

C. Manuelli u. **V. Recchi**, *Einwirkung von Urethan auf aromatische Diamine.* o-, m- und p-Phenylendiamin werden mit Methan in Ggw. von geschmolzenem Natriumacetat auf 150—170° erhitzt und reagieren alle nach der Gleichung:

$$CO{<}^{NH_2}_{OC_2H_5} + {}^{H_2N}_{H_2N}{>}C_6H_4 = CO{<}^{NH}_{NH}{>}C_6H_4 + NH_3 + C_2H_5OH.$$

Digitized by Google

So wird dargestellt der *o-Phenylenharnstoff* (von RUDOLPH) Blättchen aus A., F. 307—310°, der *m-Phenylenharnstoff* (von MICHLER und ZIMMERMANN), weifs, amorph, unl. in allen Mitteln, der sich bei 320° bräunt, ohne zu schmelzen, und der *p-Phenylenharnstoff* (von DAVIDIS), violett, amorph, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Ggw. von etwas Oxychlorid wird die Hydroxylgruppe der tautomeren Phenylenharnstoffe durch Chlor substituiert:

$$CO<^{NH}_{NH}>C_6H_4 + PCl_5 = CCl<^{NH}_{N}>C_6H_4 + HCl + POCl_3.$$

So erhalten Vff. aus der o-Verb. das *Benzoglyoxalinchlorid*, $C_7H_5N_2Cl$, weifses Pulver aus verd. A., F. 215°, bräunt sich am Lichte, so wie ferner aus der m-Verb. ein *Derivat* $C_7H_5N_2Cl$, weifs aus A. durch W. erhalten, das sich bei 200° zers., ohne zu schmelzen, so entsteht endlich aus der p-Verb. ein analoges, noch nicht in reinem Zustande erhaltenes Prod. Vf. beabsichtigen, diese Halogenderivate durch Reduktion in die Verbb. $C_6H_4<^{NH}_{N}>CH$ überzuführen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 269—72. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

G. Th. Morgan, *Beitrag zur Chemie der aromatischen Metadiamine.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 170. — C. **1900**. II. 950.) POSNER

A. Mouneyrat, *Verwandlung der α-Aminosäuren in Phenylhydantoine.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 713—15. 29/10. — C. **1900**. II. 857.) HESSE.

Frédéric Reverdin u. Pierre Crépieux, *Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Chromogene im Molekül auf die Nüance und die Farbeigenschaften.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 834—36. 5/11. — C. **1900**. II. 812. 958.) HESSE.

S. Smiles, *Ein Beitrag zur Stereochemie des Schwefels. Eine optisch aktive Sulfinbase.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 168. — C. **1900**. II. 960.) POSNER.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone. IV. Die Merkaptole und Sulfone der Diketone.* Vf. untersucht weiter, wie die normale Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Alkylmerkaptane modifiziert wird, wenn das einfache Ketonmolekül durch Substitution oder anderweitig verändert wird. Man sollte erwarten, dafs Verbb., welche zwei Ketogruppen enthalten, mit vier Mol. Merkaptan unter Austritt von zwei Mol. W. reagieren, u. dafs die so entstehenden Doppelmerkaptole bei der Oxydation Tetrasulfone liefern würden. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, trifft dies nur in einzelnen Fällen zu, während in anderen nur eine der beiden Ketogruppen in normaler Weise reagiert, die zweite aber auch bei Anwendung eines grofsen Überschusses von Merkaptan und bei Ggw. der verschiedensten Kondensationsmittel intakt bleibt. Es entstehen also in diesen Fällen Ketomerkaptole u. bei der Oxydation Ketodisulfone. Die intakt gebliebene Ketogruppe zeigt nun auch gegen andere Reagenzien gar nicht mehr die Eigenschaften einer solchen, und die Ketodisulfone liefern weder Oxime, noch Phenylhydrazone, noch Semicarbazone. Der Eintritt dieser Herabminderung der Reaktionsfähigkeit einer Ketogruppe unter dem Einflufs einer benachbarten zweiten Ketogruppe ist nun, wie es scheint, von gewissen Gruppierungen im Molekül gesetzmäfsig abhängig. Es liefern nämlich alle Diketone, bei denen beide Ketogruppen an intakte Methylgruppen gebunden sind, in normaler Weise Dimerkaptole und Tetrasulfone, und zwar α-, β- und γ-Diketone gleichmäfsig. Dies ist der Fall beim Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, Acetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, u. Acetonylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Wird jedoch bei den α- und β-Diketonen in einer der den CO-Gruppen benachbarten Methylgruppen Wasserstoff substituiert, wie

Digitized by Google

beim Acetylpropionyl, $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{*}{C}O \cdot CH_2 \cdot CH_3$, und Methylacetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot \overset{*}{C}O \cdot CH_3$, oder tritt an die Stelle einer Methylgruppe das stärker negative Phenyl, z. B. beim Benzoylaceton, $C_6H_5 \cdot \overset{*}{C}O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, so verliert durch die beiden in gleicher Richtung wirkenden Beeinflussungen die eine, in den Formeln mit einem * bezeichnete Ketogruppe ihre Reaktionsfähigkeit. Ist an Stelle beider Methylgruppen Phenyl getreten, wie beim Benzil, $C_6H_5CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, so ist die Beeinflussung besonders stark. Benzil kondensierte sich in gewohnter Weise überhaupt nicht mit Merkaptan. Mit Chlorzink tritt eine solche Kondensation zwar ein, aber das entstehende Ketomerkaptol ist so unbeständig, daſs bei allen Verss., es zum Sulfon zu oxydieren, stets nur Benzil zurückerhalten wurde. Bei den γ-Diketonen ist die Entfernung der beiden Ketogruppen so groſs, daſs die Beeinflussung völlig verschwindet; hier entstehen also stets Dimerkaptole u. Tetrasulfone. Es scheint danach, daſs zwei Carbonylgruppen sich gegenseitig beeinflussen, und zwar um so stärker, je näher sie bei einander stehen. Diese Beeinflussung ist aber so schwach, daſs sie erst deutlich zu Tage tritt, wenn eine zweite im gleichen Sinne wirkende Beeinflussung dazu kommt, und hört schon bei γ-Stellung der CO-Gruppen ganz auf.

2,2,3,3-Tetrathioäthylbutan (Diacetyldimerkaptol), $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Aus Diacetyl und der doppelten Menge Äthylmerkaptan beim Einleiten von Salzsäuregas unter Kühlung. Farblose Fl. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure unter Kühlung: *2,2,3,3-Tetraäthylsulfonbutan (Diacetyltetrasulfon)*, $CH_3 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Spieſse aus verd A. F. 76—81°; ll. in A. und Bzl.; wl. in k. W. Aus 13 g Acetylpropionyl und 17 g Merkaptan entsteht analog: *2,2-Dithioäthylpentan-3-on (Acetylpropionylmonomerkaptol)*, $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Farblose Fl. — u. bei der Oxydation *2,2-Diäthylsulfonpentan-3-on (Acetylpropionylketodisulfon)*, $CH_3C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Rhombische Tafeln aus verd. A. F. 48—49°; wl. in k., ll. in h. W. und A. — *2,2-Dithioäthyl-4-methylpentan-3-on (Acetylisobutyrylmonomerkaptol*, $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_2(CH_3)_2$. Farblose Fl. — *2,2-Diäthylsulfon-4-methylpentan-3-on (Acetylisobutyrylketodisulfon)*, $CH_3C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_2(CH_3)_2$. Blättchen aus verd. A. F. 81—82°. — *1,2-Diphenyl-1-dithioäthyläthan-2-al (Benzilmonomerkaptol)*, $C_6H_5 \cdot C(SC_2H_5)_2CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzil in Eg. und Merkaptan. Monokline Krystalle aus A. F. 60°; unl. in k. W. Läſst sich nicht zum Disulfon oxydieren. Benzoin (in Eg.-Lsg.) liefert in analoger Weise mit Merkaptan eine Verb. $C_{18}H_{20}S_2$ = *Anhydrobenzoinmerkaptol*. Dieselbe hat eine der beiden folgenden Formeln: $C_6H_5 \cdot C(SC_2H_5) = C(SC_2H_5) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot C \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot \overset{|}{C} \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$ u. läſst sich jedenfalls nicht zu einem Sulfon oxydieren. — *2,2,4,4-Tetrathioäthylpentan (Acetylacetondimerkaptol)*, $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Aus Acetylaceton. Farblose Fl. — *2,2,4,4-Tetraäthylsulfonpentan (Acetylacetontetrasulfon)*, $CH_3 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Rundliche Krystalle aus W. F. 111°; ll. in A. u. h. W. — *2,2-Dithioäthyl-3-methylpentan-4-on (Methylacetylacetonmonomerkaptol)*, $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2CH(CH_3)CO \cdot CH_3$. Farblose Fl. — *2-Diäthylsulfon-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetonketodisulfon)*, $CH_3 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen aus W. F. 122—123°; wl. in k. W. — *1-Phenyl-3,3-dithioäthylbutan-1-al (Benzoylacetonmonomerkaptol)*, $C_6H_5CO \cdot CH_2C(SC_2H_5)_2CH_3$. Farblose Fl. — *1-Phenyl-3-diäthylsulfonbutan-1-al (Benzoylacetonketodisulfon)*, $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Blättchen aus verd. A. F. 109—111°; ll. in A.; wl. in W — *2,2,5,5-Tetrathioäthylhexan (Acetonylacetondimerkaptol)*, $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Farblose Fl. — *2,2,5,5-Tetraäthylsulfonhexan (Acetonylacetontetrasulfon)*. Irisierende Blättchen aus Eg. F. 200—201°; zll. in h. Eg.; wl. in h. A. und W. — *2-Methyl-3,3,6,6-tetrathioäthylheptan (Dimethylacetonylacetondimerkaptol)*,

Digitized by Google

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Farblose Fl. — *2-Methyl-3,3,6,6-tetraäthylsulfonheptan* (*Dimethylacetonylacetontetrasulfon*), $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Krystallinisches Pulver aus A. F. 129—131°; swl. in k. W.; ll. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2983—93. 12/11. [12/10.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Et. Barral, *Über ein allgemeines Verfahren zur Darstellung gemischter Kohlensäureester der Phenole und der Alkohole.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 814—18. 5/11. — C. **1900**. II. 1109.) HESSE.

Et. Barral, *Einige gemischte Carbonate des Pentachlorphenols und einige Alkohole.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 818—22. 5/11. — C. **1900**. II. 1109.) HESSE.

Siegfried Ruhemann u. **Fred Beddow**, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. II. Teil. Einwirkung von Phenolen auf Phenylpropiolsäureester und Acetylendicarbonsäureester.* (Siehe die Ref. S. 247 u. 630.) Aufser den in den genannten Referaten beschriebenen Einwirkungsprodukte der Phenole auf Phenylpropiolsäureester finden die Vff., dafs bei der Einwirkung auf Acetylendicarbonsäureester Aryläther des Hydroxyfumarsäureesters gebildet werden und nicht die Äther des Hydroxymaleïnsäureesters, welche erwartet wurden. Dies wurde bewiesen durch einen Vergleich der Prodd. mit den aus Natriumphenolat und Chlorfumarsäureester erhaltenen. Die Aryläther des Hydroxyfumarsäureesters geben bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge die entsprechenden SS., welche beim Erhitzen teilweise in die Aryläther der Hydroxymaleïnsäure übergehen. Diese unterscheiden sich von den Stereoisomeren dadurch, dafs sie mit Bleiacetat in wss. Lsg. einen Nd. von Bleisalz geben, was die Aryläther der Hydroxyfumarsäure nicht thun. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 165.) POSNER.

Et. Barral und **L. Jambon**, *Darstellung des Pentachlorphenols.* Vff. sprechen einleitend über die zur Erlangung einer guten Ausbeute zu beachtenden Vorsichtsmafsregeln bei Anwendung verschiedener Chlorüberträger wie Antimonchlorid, Jod und Eisenchlorid und beschreiben dann eingehender folgende Darstellungsmethode: 1 kg Phenol wird in einer grofsen tubulierten Retorte mit Cl behandelt, bis die Zunahme der Retorte die B. von Trichlorphenol anzeigt. Dann werden 30—40 g (nicht mehr) trockenes Eisenchlorid zugesetzt und mit dem Einleiten von Chlor unter allmählicher Erhöhung der Temperatur des Ölbades bis auf 130—140° fortgesetzt, bis die der B. von *Pentachlorphenol* entsprechende Gewichtsvermehrung erreicht ist. Das Reaktionsprod. wird mit dem doppelten Gewicht PAe. behandelt, der Verdampfungsrückstand der PAe.-Lsg. in NaOH gel., Lsg. zur Entfernung von gewissen Verunreinigungen mit 2—3% Natriumdioxyd behandelt, aus der filtrierten Lösung das Pentachlorphenol ausgefällt, mit k. W. gewaschen und aus h. Bzl. umkrystallisiert. Das so erhaltene Pentachlorphenol ist sehr rein, hat F. 186°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 822—25. 5/11.) HESSE.

L. Jambon, *Über einige Pentachlorphenolate.* Die folgenden Phenolate wurden entweder durch Einw. von Basen auf Pentachlorphenol oder durch Umsetzung der Alkalisalze mit Metallsalzen erhalten. Diese Umsetzung mufs in vollkommen neutraler Lsg. und in der Kälte erfolgen. Der Überschufs an Alkali mufs vorher mit HNO_3 abgestumpft werden. Die Pentachlorphenolate sind feste, meist in orthorhombischen Krystallen krystallisierende Körper, teils unl., teils l. in W. und A. Durch CO_2 werden die meisten zers., beim Erhitzen zerfallen sie in Metall und Perchlordioxydiphenylen: $2C_6Cl_5OK = 2KCl + C_{12}Cl_8O_2$.

Das Lithiumpentachlorphenolat, $C_6Cl_5OLi + H_2O$, krystallisiert in weifsen Nadeln, ll. in W. — Na-Salz, $C_6Cl_5ONa + H_2O$, weifse Nadeln, l. in W., A., Ä. — K-Salz,

Digitized by Google

$C_6Cl_5OK + H_2O$, weifse Prismen, l. in W., A., Ä. — Ammoniumsalz, $C_6Cl_5ONH_4 + 2H_2O$, leicht zers. Salz, wl. in k. W., zl. in A. — Ca-Salz, $(C_6Cl_5O)_2Ca$, weifse Nadeln, ll. in W., wl. in Bzl. — Sr-Salz, $(C_6Cl_5O)_2Sr + 2H_2O$, weifse Nadeln, zll. in h. W. — Ba-Salz, $(C_6Cl_5O)_2Ba + 2H_2O$, weifse Nadeln, wl. in k. W., leichter l. in h. Wasser.

Mg-Salz, $(C_6Cl_5O)_2Mg + 10H_2O$, weifse Nadeln, wl. in W. — Zn-Salz, $(C_6Cl_5O)_2Zn + H_2O$, kleine Nadeln, fast unl. in W. u. A. — Kobaltsalz, $(C_6Cl_5O)_2Co + 4H_2O$, violette Nadeln, zl. in W. — Nickelsalz, $(C_6Cl_5O)_2Ni + 8H_2O$, grüne Nadeln, l. in w. W., unl. in Bzl. und A. — Kupfersalz, $(C_6Cl_5O)_2Cu + {}^1/_2H_2O$, amorphes, rotbraunes Pulver, unl. in W., wl. in A. — Hg-Salz, $(C_6Cl_5O)_2Hg + 2H_2O$, amorphes, gelbes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln. — Pb-Salz, $(C_6Cl_5O)_2Pb$, weifses, amorphes Pulver. — Ag-Salz, C_6Cl_5OAg, orangegelbes, amorphes Pulver, unl. in W. — *Anilinpentachlorphenolat*, $C_6Cl_5OH \cdot C_6H_5NH_2$, weifse Nadeln, F. 87—88°. — *Phenylhydrazinpentachlorphenolat*, $C_6Cl_5OH \cdot NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, weifse Nadeln, F. 114—115°, leicht zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 825—29. 5/11. Lyon. Lab. von BARRAL.)
HESSE.

F. Kehrmann, *Über den Zusammenhang zwischen Konstitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinonbildung.* Bei seinen Studien über das Verhalten der Dämpfe aromatischer Verbb. unter dem Einfluſs der TESLA-Schwingungen, sowie über Beziehungen zwischen dem X-Zustande des Benzolkerns u. der Tendenz zur Chinonbildung, hat KAUFFMANN (S. 246) darauf hingewiesen, daſs die von GRAEBE (LIEBIG's Ann. **263**. 22; C. **91**. I. 1056) beobachtete Entstehung von *Chloranil*, $C_6Cl_4O_2$, aus *Trichlorchinon*, $C_6HCl_3O_2$, und *Tetrachlorhydrochinon*, $C_6Cl_4(OH)_2$, der KEHRMANN'schen Regel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 979; C. **98**. I. 1273) über die Einw. von Hydrochinonen und Chinonen aufeinander widerspreche. — Der Vf. entgegnet, daſs in diesem Fall in erster Linie die Thatsache ausschlaggebend sei, daſs das Molekül des Tetrachlorhydrochinons gröſser ist, als dasjenige des Trichlorchinons; andererseits müsse es überhaupt zweifelhaft bleiben, ob das Tetrachlorhydrochinon wirklich als negativer substituiert anzusehen sei, als das Trichlorhydrochinon. Denn es ist bekannt, daſs der negative Charakter der Halogene in den aromatischen Verbb. stark abgeschwächt ist: Chlor, Brom und Jod dirigieren in den Benzolderivaten, gleich den positiven Substituenten Hydroxyl, Amid und Alkyl, neu eintretende Gruppen in die o-, bezw. p-Stellung; sie beeinflussen den Gesamtcharakter der Verbb. als S. oder Base nur wenig und ändern die Farbe der von ihnen substituierten Körper in gleicher Richtung wie dies positive Gruppen thun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3066—67. 12/11. [24/7.] Univ.-Lab. Genf.)
STELZNER.

A. G. Perkin und **L. H. Horsfall**, *Luteolin III.* Bei der Methylierung liefert Luteolin zwei Äther, einen in Alkali unlöslichen, schon früher erwähnten (J. Chem. Soc. London **69**. 206) vom F. 191—192°, und einen löslicheren, der neu isoliert worden ist, vom F. 161—163°. Letzterer, $C_{15}H_7O_6(OCH_3)_3$, ist der wahre *Luteolintrimethyläther*, denn er bildet bei der Zers. *Veratrinsäure* u. *Phloroglucinmonomethyläther*. Der Äther vom F. 191—192° scheint *Methylluteolintrimethyläther* zu sein, der durch Eintritt einer Methylgruppe in den Ring entstanden ist, oder vielleicht auch von einem schon vorher vorhandenen Gehalt an Methylluteolin herrührt. Bei langsamer Zers. entsteht Veratrinsäure u. ein krystallisiertes Phloroglucinderivat. Letzteres giebt mit Diazobenzol eine Verb. in orangefarbigen Nadeln vom F. 198—200°, $C_9H_8O_7 \cdot (C_6H_5N_2)_2$, wahrscheinlich *Diazobenzolmethylphloroglucinmonomethyläther*. *Acetylmethylluteolin* bildet farblose Nadeln, die beim schnellen Erhitzen bei 238—240° schm. Luteolin aus Genista tinctoria verhält sich bei der Methylierung ähnlich. Die Monokalium- und -natriumsalze des Luteolins sind jetzt krystallisiert erhalten worden und haben die Zuss. $KC_{15}H_9O_6$ und $NaC_{30}H_{18}O_{12}$. Der Wau enthält auch eine Spur

Digitized by Google

eines anderen *Farbstoffs*, $C_{15}H_{10}O_5$, welcher bei der Zers. mit Alkali *p-Hydroxybenzoësäure*, etwas Protokatechusäure, Phloroglucin u. *p-Hydroxyacetophenon* liefert. Durch weitere Rkk. wurde er als *Apigenin* identifiziert. Durch gelinde Einw. von Alkali giebt *Morin*, ein Farbstoff aus Morus tinctoria, β-Resorcylsäure, Phloroglucin und etwas β-Resorcylaldehyd. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 181—82.) POSNER.

A. G. Perkin und **L. H. Horsfall**, *Genisteïn II. Genisteïndimethyläther* vom F. 137—139° (J. Chem. Soc. London **75**. 835. — C. **99**. II. 258) giebt ein *Monoacetylderivat* vom F. 202—204°. $C_{14}H_7O_2(OCH_3)_2C_2H_3O$ und bei gelinder Zers. p-Methoxyphenylessigsäure und Phloroglucinmonomethyläther, der durch sein Diazobenzolderivat vom F. 251—252° identifiziert wurde. Das zweite Prod. der Methylierung vom F. 200—202° (früher wurde 187—189° angegeben) scheint ein *Methylgenisteïndimethyläther* zu sein (vgl. vorstehendes Ref. über Luteolin). Es bildet ein *Monoacetylderivat*, $C_{17}H_{15}O_5 \cdot C_2H_3O$, vom F. 212—214°, und bei Zers. Methoxyphenylessigsäure und ein Phloroglucinderivat, dessen Diazobenzolverb. (wahrscheinlich *Diazobenzolmethylphloroglucinmonomethyläther)* orangefarbige Nadeln vom F. 198—200° bildet. Dasselbe ist identisch mit dem aus Methylluteolintrimethyläther gebildeten. *Genisteïndiäthyläther*, $C_{14}H_8O_3(OC_2H_5)_2$, bildet farblose Nadeln vom F. 132—134°, u. sein *Monoacetylderivat* schm. bei 168—170°. Bei der Zers. giebt er p-Äthoxyphenylessigsäure und ein Phloroglucinderivat. Diese Resultate sind im Einklang mit der Konstitution eines *Trihydroxyphenylketocumarans*, die schon früher für Genistein angenommen wurde. Genisteïn aus Genista tinctoria schm. bei 291—293°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 182.) POSNER.

Analytische Chemie.

André Job, *Über ein neues Prinzip des Urometers.* Vf. bedient sich zur Bestimmung des Harnstoffs des App., welchen er seiner Zeit (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 288; C. **1900**. I. 1185) „zum Messen von Gasentwickelungen unter konstantem Vol." beschrieben hatte. Die Zers. des Harnstoffs geschieht dabei durch Natriumhypobromit bei Ggw. von etwas Glucose. Die Berechnung des Harnstoffs aus dem entwickelten N wird nach der l. c. wiedergegebenen Formel ausgeführt. Jedem ccm des verwendeten Harns entspricht ein Überdruck in mm, der verdoppelt werden muſs und dann in dg das Gewicht des Harnstoffs im Liter Harn angiebt. Zeigt sich z. B. im App., auf die Anfangstemperatur bezogen, ein Überdruck von 97 mm, so beträgt (bei Verwendung von 10 ccm Harn) das Gewicht des Harnstoffs im Liter 19,4 g. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 417—20. 1/11. [3/10.].) PROSKAUER.

Achille Carnevali, *Über die beste Methode zur Bestimmung der gesamten und der permanenten Härte des Wassers.* Vf. bedient sich der von GIORGIS u. FELICIANI vorgeschlagenen Methode (Gaz. chim. ital. **29**. I. 152; C. **99**. II. 458) und findet, daſs dieselbe den älteren durch Genauigkeit der Resultate u. Kürze des Verfahrens überlegen ist, daſs man mit derselben exakt, sowohl Calcium- wie auch Magnesiumsalze, ebensowohl viel wie wenig Erdalkalien bestimmen kann. Um genaue Bestimmungen der bleibenden Härte durchzuführen, muſs man das W. drei Stunden hintereinander kochen und dann die Methode von GIORGIS und FELICIANI darauf anwenden. (Staz. sperim. agrar ital. **33**. 365—72. 9/11. Rom. Hygien. Univ.-Inst.) FROMM.

Clemens Winkler, *Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe.* Vf. hat in seiner Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2192; C. **99**. II. 682) zwar die Arbeit von PAWECK (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 570; C. **98**. II. 872) erwähnt, gesteht diesem aber in Hinsicht auf dessen An-

Digitized by Google

spruch (S. 1035) seinerseits ausdrücklich die Priorität betreffs der Verwendung von Drahtgeweben zur Herstellung von Elektroden für analytische Zwecke zu. Die schnelle Einführung der Platindrahtnetzelektroden dürfte dagegen allein durch Vf.'s Anregung erfolgt sein. (Chem.-Ztg. **24**. 985—86. 10/11.) Woy.

F. W. Küster, *Die Anwendung der Netzelektroden in der Elektroanalyse.* Angesichts des Prioritätsanspruches von Paweck (S. 1035) weist Vf. darauf hin, dafs ganz ähnliche Drahtnetzelektroden schon vor 4 Jahren von Specketer und Elbs gebraucht worden sind. Ihm selbst habe es fern gelegen, sich die Priorität der Erfindung solcher Elektroden zuzueignen. (Chem.-Ztg. **24**. 986. 10/11.) Woy.

O. Brunck, *Die quantitative Bestimmung des Ozons.* Der Vf. erwidert auf die Kritik, welche seine gleich betitelte Abhandlung (S. 286) durch Ladenburg (S. 889) erfahren hat, dafs er ebenso wenig wie andere daran gedacht habe, Jod in einer alkal. Fl. mit Thiosulfat zu titrieren, und dafs er das Ansäuern vor dem Titrieren nur deshalb nicht besonders hervorgehoben habe, weil er dies für selbstverständlich hielt. Dagegen war der Zweck seiner Arbeit, zu zeigen, dafs es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man vor oder nach dem Einleiten des Ozons ansäuert, d. h. ob man das Ozon durch verd. Jodwasserstoffsäure zers., mit welcher es glatt reagiert, oder es in einer neutralen KJ-Lsg. auffängt, in welcher zahlreiche Rkk. nebeneinander her verlaufen, die sich nicht quantitativ verfolgen lassen und veranlassen, dafs man erheblich zu wenig Ozon findet. — Bezüglich der Frage nach dem *Mol.-Gew. des Ozons* bemerkt der Vf., dafs er dasselbe wie auch Ladenburg, zu 48 annehme, dafs er diese Zahl aber durch die Versa. von Ladenburg nicht für bewiesen halte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2999—3001. 12/11. [17/10.] Chem. Lab. d. Kgl. Bergakad. Freiberg i. S.) Stelzner.

M. v. Lorenz, *Nachweis von Mineralphosphaten in Thomasschlacken.* Die vom Vf. früher empfohlene Prüfung auf Fluor zum Nachweis von Mineralphosphaten in Superphosphaten, Knochenmehlen etc. ist bei Thomasschlacken nicht anwendbar, da die Rk. (durch Anrühren mit konz. Schwefelsäure erzeugte B. eines weifsen Ringes um einen an einem darüber gedeckten Uhrglase hängenden Wassertropfen) infolge Schwefelausscheidung verdeckt wird. Dagegen gelingt der Nachweis, wenn man die konvexe Seite des bedeckenden Uhrglases mit einem Filtrierpapierscheibchen bedeckt, das mit 5%ig. Sodalsg. befeuchtet wurde, und nach 5 Minuten langer Einw. die vom Papier gespülte klare Fl. nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit schwach essigsaurer Chlorcalciumlsg. aufkocht. Eine vor oder unmittelbar nach dem Kochen eintretende Trübung oder ein weifser Nd. zeigt Fluoride an. Da die vom Vf. geprüften, zahlreichen reinen Thomasschlacken völlig fluorfrei waren, da ferner alle Kalkphosphat enthaltenden Mineralphosphate reichliche Mengen von Fluor aufwiesen (nur ein kalkfreies westindisches Thonerdephosphat war fluorfrei), und da schliefslich bei Ggw. von nichtmineralischen Phosphaten erst nach längerem Stehen eine minimale Trübung erhalten wurde, kann aus der Ggw. von Fluoriden auf die von Mineralphosphaten geschlossen werden. Die Rk. ist empfindlicher wie die im hängenden Tropfen und ebensogut auch bei Superphosphaten, Knochenmehl, Spodium etc. zu gebrauchen. Das fluorfreie Thonerdephosphat war aufschliefsbar durch konzentrierte Schwefelsäure, aber swl. in Salpetersäure, hätte also aus diesem Verhalten erkannt werden können. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **3**. 684—86. 6/11. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat.) Mach.

A. M. Papeš, *Die Thomasschlacke und die Bestimmung ihres Phosphorsäuregehaltes.* Vf. berichtet nach Erörterung der bei der alten Bestimmung der Citratlöslichkeit zu Tage getretenen Unzukömmlichkeiten u. der Bemühungen, durch eine andere Methode eine richtigere Bewertung der Thomasschlacken zu erzielen, über

Digitized by Google

eine Reihe von Unterss., die mit drei Proben Thomasmehl in bezug auf die Bestimmung der citratl., der citronensäurel., der ameisensäurel. und der Gesamtphosphorsäure vorgenommen wurden.

Die bei Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure erhaltenen Resultate werden, da die Methode nicht mehr in Betracht kommt, nur kurz besprochen; die Zahlen stimmten verhältnismäßig gut überein, auch bei Fällung mit kons. Molybdänlsg. in der Kälte. Die wie gewöhnlich bestimmte Citronensäurelöslichkeit gab sehr befriedigende Resultate, auch wenn die Endtemperatur nach dem Rotieren von 19—21,5° variierte und wenn zur Ausfällung kons. Molybdänlsg. verwandt wurde. Längeres Stehen der sehr leicht klar zu erhaltenden Filtrate ist, wie bekannt, zu vermeiden. Die jetzt belanglos gewordene Bestimmung der Löslichkeit in 5% Ameisensäure zeigte auch bei größeren Temperaturdifferenzen gute Übereinstimmung. Anwendung von kons. Molybdänlsg. beeinflußte das Resultat nicht. Zweistündiges Stehenlassen unter Umschütteln lieferte fast dieselben Zahlen. Bei Feststellung der Gesamtphosphorsäure ist es ohne Bedeutung, ob die Ausfällung mit gewöhnlicher, mit WAGNER'scher oder mit konz. Molybdänlsg. geschieht. Bei Anwendung von 0,5 g Substanz genügen auch bei hochprozentigen Schlacken 50 ccm. Die in Österreich übliche Aufschließung mit Salpetersäure wurde verschiedentlich modifiziert. Bei 15—20 Minuten langem Erhitzen mit 100 ccm Salpetersäure (D^{15}. 1,4) wurden teilweise niedrigere Zahlen erhalten, als beim Kochen mit ebensoviel Salpetersäure (D. 1,25) und bei fünfstündigem Behandeln mit Salpetersäure (1 : 1) auf dem Wasserbade. Die beiden letzten Methoden stimmen gut überein. Vf. empfiehlt die Einführung des Kochens mit Salpetersäure (D. 1,25), da diese einfache Methode auch bei geringen Abweichungen von der genannten Konzentration die besten Zahlen liefert. Die Anwendung verschiedener Magnesiamixturen (nach WAGNER und nach Vorschrift der Vers.-Stat. Wien) war ohne Einfluß auf das Resultat. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 3. 695—713. 6/11. Görz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

James Walker, *Bestimmung von atmosphärischer Kohlensäure.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 164. — C. **1900**. II. 782.) POSNER.

Wilhelm Vaubel, *Zur Kenntnis der Millon'schen Reaktion.* Trotzdem die MILLON'sche Rk. schon seit langer Zeit in Gebrauch ist, ist das Wesen derselben noch nicht aufgeklärt. Vf. hat bei seinem Studium dieser Rk. bisher folgende Ergebnisse erhalten:

1. Der Vorgang bei der Einw. des MILLON'schen Reagens (Merkuronitrat und Stickoxyd) auf Phenol wird durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$2C_6H_5OH + 2NO + O = 2C_6H_4\cdot NO\cdot OH + H_2O$$

$$C_6H_4\cdot NO\cdot OH + 4HgNO_3 + 3NO + 3C_6H_5OH =$$

$$HON\equiv\left(\begin{array}{c}-N-O-C_6H_4\cdot O\\ |\qquad\qquad |\\ O\text{---------}Hg\end{array}\right)_4 + 3NO_3 + 3H_2O.$$

2. Beim Erhitzen mit Natronlauge giebt dieser Körper das Quecksilber ab, und es bildet sich eine in Natronlauge mit rotbrauner Farbe l. Verb., die durch Säuren ausgefällt werden kann. Der Vorgang bei der Herausnahme des Quecksilbers ist anscheinend folgender:

$$HON\equiv\left(\begin{array}{c}-N-O-C_6H_4O\\ |\qquad\qquad |\\ O\text{---------}Hg\end{array}\right)_4 + 9NaOH = NaON\ll\begin{array}{l}(OC_6H_4ONa)_2\\ (C_6H_4ONa)_2\end{array} + 4Hg + 5H_2O +$$

$$2NaNO_2 + 2NaNO_3.$$

3. Die so erhaltene Verb. nimmt 4 Atome Brom auf in die Phenolgruppen und

Digitized by Google

vielleicht eins infolge von Salzbildung an die Stelle der Hydroxylgruppe im $\equiv NOH$. Dabei bildet sich also der Körper: $BrN\ll^{(OC_6H_2BrOH)_2}_{(C_6H_2BrOH)_2}$.

4. Die Reaktion mit Millon's Reagens tritt nicht ein bei di-o- und di-m-substituierten Verbindungen.

5. Bei den Naphtolen liefert nur das β-Naphtol ein dem aus dem Phenol erhältlichen ähnlichen Prod. Alle übrigen Naphtolderivate, so weit sie untersucht sind, geben dagegen Nitrosoverbb. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1125—30. 6/11. Darmstadt. Techn. Hochschule.) Woy.

J. J. M. Maas, *Einige Farbreaktionen von Citrophen, Phenacetin, Methacetin, Acetanilid und Exalgin mit Kaliumpermanganat.* Fügt man von obigen Verbb. eine Spur zu 1 ccm Normalnatronlauge und setzt dazu einige Tropfen einer $1^0/_{00}$igen $KMnO_4$-Lsg., so tritt sofort eine violette Färbung auf, die durch Blau in Grün übergeht, nach Übersättigung mit H_2SO_4 rot wird und bald verschwindet. Nimmt man statt NaOH nun Na_2CO_3, so reagiert Citrophen sofort, Phenacetin und Methacetin langsam, Acetanilid u. Exalgin nicht, bei Ersatz durch $NaHCO_3$ nur noch Citrophen. Auch in saurer Lsg. reagiert nur Citrophen, und ebenso Phenetidin. Die übrigen Verbb. entfärben saure $KMnO_4$-Lsg. nach einiger Zeit. (Nederl. Tjidschr. Pharm. **12**. 321. Nov.) Muhlert.

Max Richter, *Über Häminkrystalle.* Vf. zeigt, daſs die Schwierigkeit des Häminnachweises in Blutspuren in der Mehrzahl der praktischen Fälle im wesentlichen durch die erschwerte Löslichkeit der Blutspuren bedingt sei, und daſs diese Herabsetzung der Löslichkeit und speziell die geringe Löslichkeit in Essigsäure vorwiegend auf der Umwandlung des Farbstoffs in Hämatin beruht. Das Alter der Blutspuren, sowie die Art ihrer Unterlage hat in vielen Fällen insofern einen Einfluſs auf den negativen Ausfall der Häminprobe, als dadurch die Umwandlung des Hämoglobins in Hämatin herbeigeführt oder beschleunigt wird. Endlich ist wahrscheinlich in dem eigentümlichen Verhalten mancher alter Blutspuren bei Behandlung mit Essigsäure, nämlich in der B. von Hämochromogen, mit ein Grund zu erblicken, welcher die Häminprobe ungünstig beeinflussen kann. Für solche Fälle empfiehlt Vf., die Umwandlung des Hämochromogens in Hämatin abzuwarten oder herbeizuführen, bevor man an die Vornahme der Häminprobe schreitet. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **20**. 22—39. Wien.) Proskauer.

M. Molinié, *Über den Nachweis des Cystins in verdorbenen Wässern.* Vf. hat die Arbeiten von Causse (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 579. 785; C. **1900**. I. 732. 877) mit selbst dargestelltem und mit einem von Causse übersandtem Präparat des Chlormerkurats des p-diazobenzolsulfonsauren Na nachgeprüft und gefunden, daſs alle Wässer, selbst destilliertes W. mit dem Chlormerkurat eine durch SO_2 nicht wieder zerstörte, orange Färbung geben, wenn diese Wässer selbst sauer reagieren. Mit neutralem W. wurde die Rk. dagegen nicht beobachtet. Die von Causse angegebene Farbrk. ist daher nicht charakteristisch für *Cystin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 720—21. [29/10.*] Montsouri. Städt. Lab.) Hesse.

Henri Imbert, *Über die acidimetrische Bestimmung der Protokatechusäure.* Durch Titration der Protokatechusäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bestätigte Vf. die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 35; C. **1900**. I. 370) ausgesprochene Ansicht, daſs die Protokatechusäure sich bei der Titration in Gegenwart von Phenolphtaleïn wie eine einbasische Säure verhält. Es werden 1,04 bis 1,05 Mol. KOH, bezw. NaOH und nicht 1,5 Mol. (vgl. Massol, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 331; C. **1900**. I. 1289) verbraucht. Reine Protokatechusäure ist farblos u. hat F. 194—195°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 832—34. 5/11.) Hesse.

Digitized by Google

F. Carpentieri, *Über den Nachweis des Zusatzes freier Schwefelsäure zum Wein.* Vf. bespricht die für den in der Überschrift genannten Zweck vorgeschlagenen Methoden und findet dieselben nicht ausreichend, zumal bei der Anwendung auf gegipste Weine. Daher versucht Vf., eine neue Methode einzuführen, welche auf der Bestimmung des Verhältnisses Asche: H_2SO_4 beruht. Dieses Verhältnis beträgt bei den reinen Weinen, die Vf. untersucht hat:

8,3 —2,93	bei	Weinen	mit	0,0—1‰	Sulfaten
3,29—2,00	„	„	„	1,1—2‰	„
2,23—1,55	„	„	„	2,1—3‰	„
1,42—1,18	„	„	„	mehr als 3‰	„

Dies Verhältnis erniedrigt sich bei Zusatz von freier Schwefelsäure, sei es, dafs dieselbe bei der Gärung, sei es, dafs sie nachher zugesetzt werde, sei es auch, dafs sie zugesetzt werde, um den vorhergegangenen Zusatz von W. zu verdecken. Das fragliche Verhältnis ist auch niedriger bei mit H_2SO_4 versetzten Weinen als bei normal gegipsten Weinen. Sind die Weine vor der Behandlung mit H_2SO_4 entsäuert worden, so kann das Verhältnis Asche: H_2SO_4 nicht mehr zum Vergleich mit unverfälschtem Wein dienen. Ist die Entsäuerung durch Kalisalze vorgenommen, so kann vielleicht ein Vergleich der l. und unl. Alkalinität der Asche, verfälschter und nicht verfälschter Weine von Vorteil sein; ist dagegen die Entsäuerung durch Calciumverb. bewirkt, so wird auch dieser Weg keine sicheren Anzeichen der Verfälschung liefern. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 307—40. 9/11. Riposto. Cantina sperimentale.) FROMM.

F. Carpentieri, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz der Weine mit einigen densimetrischen Methoden.* Die von HOUDART vorgeschlagene Methode liefert zu niedrige, die von LASZOLÒ zu hohe Resultate. Werden die mit dem Önobarometer von HOUDART gewonnenen Werte mit den von DE CILLIS bearbeiteten Tabellen berechnet, so ergeben sich praktisch brauchbare, wenn auch immer noch etwas niedrige Werte. Ein ähnliches gilt von den Werten, die mit der CHIAROMONTE'schen Modifikation der LASZOLÒ-Methode erhalten werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 341—56. 9/11. Riposto. Cantina experimentale.) FROMM.

Francesco Lopresti, *Einfache Methode zum Nachweis des Alauns im Weine.* Alaun wird dem Wein zugesetzt, entweder um ihn vor Erkrankungen zu schützen, oder um kranken Wein zu verbessern. Zum Nachweis des Alauns konzentriert Vf. 50 ccm Wein auf $^1/_3$ des Volums, entfärbt mit Tierkohle, neutralisiert das Filtrat genau mit NaOH oder KOH, füllt auf 50 ccm auf und prüft die Lsg. mit einigen Tropfen frisch bereiteter Campecheholstinktur. Ist der Wein frei von Alaun, so erscheint die Lsg. orangegelb, ist dagegen Alaun vorhanden, so färbt sich die Lsg. violett oder blau. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 373—77. 9/11. Rom. Hygien. Univ.-Inst.) FROMM.

J. Werder, *Zur Untersuchung von Bienenwachs.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der neuesten Litteratur zur Wachsanalyse. Er spricht sich für die BUCHNER'sche Verseifungsweise durch einstündiges Kochen über dem Drahtnetz aus. Durch Eingiefsen von sd. W. in die alkoh. Lsg. des verseiften Wachses macht sich ein Paraffin- oder Ceresingehalt durch mehr oder weniger starke Trübung bemerkbar. Ein Abdampfen des A. und Zusatz von Glycerin nach WEINWURM (Chem.-Ztg. **21**. 519; C. **97**. II. 392) ist nicht nötig.

Ein neues Hilfsmittel zur Feststellung eines Zusatzes von KW-stoffen ist die Extraktion der Wachsseife mit wasserfreiem Ä. 2,0 g Wachs wurden in einem ca. 70 ccm haltenden Kölbchen durch einstündiges Kochen mit 5 ccm alkoh. Kalilauge und 15 ccm A. auf dem Drahtnetz am Rückflufskühler verseift, die Lsg. in eine Porzellan-

Digitized by Google

schale überspült, der A. bis auf ca. 15 ccm bei gelinder Wärme abgedampft, der Rückstand mit Sand angerieben und getrocknet und während 3 Stunden mit fett- und wasserfreiem Ä. im SOXHLET'schen App. extrahiert, der Rückstand aus der äth. Leg., ein konsistentes Fett, ca. 1 Stunde bei 100° C. getrocknet und die letzten Reste Ä. ausgeblasen. Bei 21 untersuchten notorisch reinen Wachsmustern verschiedenster Länder schwankte der Gehalt an ätherlöslichen Stoffen nach der Verseifung zwischen 48,55—53,01%. Ein Gehalt an Paraffin oder Ceresin erhöht den Gehalt an ätherlöslichen Stoffen. Unter Umständen kann jedoch durch die Bestimmung der ätherlöslichen Stoffe für sich allein ein Zusatz bis 5% Ceresin oder Paraffin unentdeckt bleiben. (Chem.-Ztg. **24**. 967—68. Chem. Lab. des Kantons St Gallen.) WOY.

Carl Ipsen, *Über den Wert der Hämatoporphyrinprobe für den forensischen Blutnachweis.* Nach den Ausführungen KRATTER's (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **4**. 62; C. **92**. II. 998) eignet sich die spektroskopische Hämatoporphyrinprobe zum Nachweis von Blutspuren, die hohen trockenen Temperaturen ausgesetzt waren oder bei direkter Flammenwirkung angebrannt oder verkohlt wurden. Angetrocknete alte Blutmassen und verwittertes, verfaultes und nachträglich eingetrocknetes Blut lassen sich damit ebenfalls feststellen. Die Unterss. und Erfahrungen, die Vf. mit dem Verf. angestellt, bezw. erworben hat, zeigten ihm die Zuverlässigkeit desselben. Es ist aber bei Deutung der Reaktionsbefunde dann Vorsicht nötig, wenn es sich um verkohlte und durch Verbrennung bis zur Unkenntlichkeit destruierte Organmassen handelt, nachdem schon die natürliche Blutverteilung in den Geweben von Leichen, ohne vorausgegangene Hämorrhagien, infolge der bestehenden Blutansammlung in den kleinsten Gefäßen und Kapillaren und der daraus sich ergebenden Imbibition der Gewebselemente mit dem Blutrot ein positives Resultat der Rk. ermöglicht. Die Beantwortung der Frage über Art und Weise der Genese der Blutung oder der Provenienz des Blutes ist unter bestimmten Umständen einzig und allein von der Unters. mit dem Mikroskop zu gewärtigen durch den etwaigen Nachweis wohlcharakterisierter, den Objekten anhaftender Gewebselemente, welcher noch nach teilweiser Verkohlung der Organe mit Aussicht auf Erfolg versucht werden kann. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **20**. 1—11. Innsbruck.) PROSKAUER.

M. L. Q. van Ledden Hulsebosch, *Die Verdaubarkeit eines verschluckten Bankbillets.* Die für die forensische Chemie unter Umständen belangreiche Frage, ob Papier (Bankbillets etc.) im Magen durch die Verdauung zerstört wird oder in den Exkrementen wieder unverändert zu Tage tritt, hat Vf. am eigenen Leibe untersucht. Ein verschlucktes niederländisches Bankbillet kam in den Exkrementen vollständig wieder zum Vorschein, nur war die Leimung aufgelöst, und die bleihaltigen farbigen Zeichnungen waren begreiflicherweise schwarz geworden durch B. von PbS. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 322—25. Nov.) MUHLERT.

Technische Chemie.

C. Höpfner, *Zur Verarbeitung von Nickelerzen.* In der Notiz (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1021) über das Verf. von FRASCH zur Verarbeitung der kanadischen Nickelerze bemerkt Vf., daß es bisher stets erfolglos versucht worden ist, Nickelerze als Anode zu verwenden und als Nebenprod. NaOH zu gewinnen. Der Kern des Verf. ist bereits durch Vf.'s englisches Patent 17745 vom Jahre 1895 bekannt geworden. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1130. 6/11.) WOY.

Griveau, *Über das Chlorobromüren des Goldes nach Grollet.* Dieses auf der Goldhütte zu Harfleur, Frankreich, in Betrieb befindliche Verf. bezweckt die Gold-

Digitized by Google

gewinnung aus Erzen oder Hüttenprodd., welche das Metall in freiem Zustande oder mit S, Schwefelarsen, Schwefelantimon etc. verbunden enthalten. Das Verf. besteht in der gleichzeitigen Einw. von Cl und Br auf das Golderz, im Behandeln der entstandenen Goldchlorür- u. -bromürlsg. mit SO_2 zwecks Entfernung des überschüssigen Halogens u. Fällen des Au aus der Lsg. durch H_2S. Nach Ansatz 2 wird 1 t Erz mit 7 kg H_2SO_4, 6 kg Chlorkalk und 0,5 kg Brom, nach Ansatz 1 mit 14 kg H_2SO_4, 12 kg Chlorkalk u. 0,1 kg Brom beschickt. Bei Ansatz 2 wurden nach achtstündiger Einw. in einer rotierenden Tonne 84%, bei Ansatz 1 nach vierstündiger Einw. 86,21%, nach achtstündiger Einw. 89,66% u. nach zwölfstündiger Einw. 93,11% Au gewonnen. (Echo des Mines; Österr. Z. Berg-Hütt. **48**. 567—68.) DÜSTERBEHN.

Robert Pauli, *Die chemischen Funktionen der Schwefelsäure und ihre physikalische Bedeutung bei der Braunkohlenteerreinigung.* Unter Harz versteht man in der Paraffin- und Mineralölindustrie alles, was überhaupt durch Schwefelsäure aus dem Teer fortgenommen wird. Die Schwefelsäure hat das Bestreben, im Falle sie nicht genügend „Harze" vorfindet, nicht nur die Zers. der schweren Öle zu bewirken, sondern sogar die Gelböle, Benzine und die weichen Paraffine anzugreifen. Es lag die Vermutung nahe, daſs sich die nach dem Schema $H_2O + SO_2 + O$ zersetzende Schwefelsäure den frei werdenden Sauerstoff zur Oxydation zunächst der Harze verwendet. Indem Vf. 100 g Teer mit 3 g Schwefelsäure behandelte, fand er im Mittel dreier Versa., daſs die S. von 95,2% auf 56,6% fiel, so daſs 38,6% S. als SO_2 + Sulfosäure verloren gegangen waren, die Teerabnahme betrug 7,2%. Durch Auffangen der frei gewordenen SO_2 in Jodlsg. fand Vf., daſs 0,8102 g H_2SO_4 zur Oxydation und 0,313 g zur B. von Sulfosäure verwendet worden sind.

Der Teer läſst sich auch durch Jod, nicht dagegen durch Chlor direkt oxydieren. 8 g Jod bewirken eine Teerabnahme von 8,023 g, wirkten also ungefähr genau so stark, wie die ganze M. an aktivem Sauerstoff in 3 g konz. Schwefelsäure. Während die Schwefelsäure in erster Linie die aromatischen KW-stoffe zu oxydieren und zu sulfonieren scheint, oxydiert das Jod anscheinend noch die Olefine und Fettsäuren. Braunkohlenteer hat die Jodzahl 40. Durch Behandlung von 20 Braunkohlenteeren mit 3% Schwefelsäure und Bestimmung der D. des durch Schwefelsäure entfernten Teiles zeigte sich, daſs die D. der durch SS. aus dem Teer entfernten Teile bei Anwendung stets konstanter Säuremengen von 0,889—1,049 schwankt. Die S. hat das Bestreben, zunächst die schwersten Komponenten des Teers herauszunehmen, greift dann erst die leichteren Teile des Teers an. Man sollte daher das Gewicht der S. nicht ein für allemal konstant halten, sondern die passende Säuremenge für den jeweilig zu säuernden Teer analytisch bestimmen. Man findet sie durch Säuern des Teers mit 3% S. Gewicht des angewandten Rohteers × D. vor dem Säuern weniger Gewicht des gereinigten Teers × D. nach dem Säuern dividiert durch das Gewicht der Harze (Teerverlust) giebt die D. der Harze, welche im Minimum 0,930 betragen sollte. Durch Interpolation des gefundenen Wertes der D. und der für den betreffenden Betrieb festgesetzten Zahl, z. B. 0,930, erhält man die anzuwendende Säuremenge. Auf diesem Wege läſst sich das doppelten Verlust bringende Übersäuern vermeiden. (Chem.-Ztg. **24**. 969—70. 7/11.) WOY.

Hugo Borntraeger, *Einfache Darstellung von Klebeleim aus Knochenleim.* Die Umwandlung ist sehr einfach. Man löst: 250 g Tischlerleim in 1000 g W. heiſs auf, setzt dieser ca. 9° Bé. starken Lsg. eine Mischung von 10 g Bariumsuperoxyd, eingeführt in 5 g 66° Bé. Schwefelsäure u. 15 g W. hinzu und erwärmt durch ungefähr 48 Stunden im Wasserbade auf ca. 80° C. Es entwickelt sich dabei schweflige S. in deutlicher Menge, und der Leim verliert seine Eigenschaft zu gelatinieren, er nimmt einen an Sirup stark erinnernden angenehmen Geruch an und schimmelt

Digitized by Google

selbst bei monatelangem Stehen an der Luft nicht, falls er auf ca. 500 ccm eingedampft worden ist; er klebt sehr stark u. reagiert schwach sauer. In Lamellen getrocknet, sieht er dem Gummi arabicum sehr ähnlich und ist jedenfalls ein vorzüglicher Ersatz für dasselbe. Dextrin läfst sich an Klebekraft mit diesem Klebeleim nicht vergleichen. Das Kilogramm dieses Klebeleims kostet nach allen Unkosten in der Fabrikation ca. 25 Pf., somit ein Fläschchen von 50 ccm ca. 1,25 Pf. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 515—16.) ARENDT.

Bibliographie.

Berichte des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen. (In zwanglosen Heften.) Heft 3. Leipzig 1900. gr. 8. 72 SS. Mark 2.
Heft 1 u. 2. 1899. Mark 1,60.

Birnbaum, K., Leitfaden der chemischen Analyse. 7. Auflage, bearbeitet von E. DIECKHOFF. Leipzig 1900. 8. X u. 179 SS. Mark 3.

Charpentier, H., Géologie et Minéralogie appliquées. Les Minérales utiles et leurs gisements. Paris 1900. 12. XI et 644 pg. av. 115 figures. relié. Mark 10.

Fischer, E., Eröffnungsfeier des neuen 1. chemischen Instituts der Universität Berlin am 14. Juli 1900. Berlin 1900. gr. 8. 50 SS. mit 1 Tafel u. 1 Plan. Mark 1.

Gasparis, A. de, Il Sale e le Saline. Processi industriali, usi, prodotti chimici, industria agraria ecc. Milano 1900. 12. 366 pg. c. figure. Mark 3.

Hehn, V., Das Salz. Eine kulturhistorische Studie. 2. Auflage, herausgegeben von O. SCHRADER. Berlin 1900. 8. Mark 2.

Jüptner, H. v., u. **Toldt, F.**, Chemisch-kalorische Untersuchungen über Generatoren und Martinöfen. 2. Auflage. Leipzig 1900. Lex. 8. III u. 36 SS. mit Holzschnitten. Mark 3,20.

Kohlrausch, F., Die Energie oder Arbeit und die Anwendungen des elektrischen Stromes. Leipzig 1900. gr. 8. V u. 77 SS. mit Holzschnitten. kart. Mark 2,40.

Lunge, G., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 4., vollständig umgearbeitete u. vermehrte Auflage, herausgegeben unter Benutzung der früheren von F. BÖCKMANN bearbeiteten Auflagen u. unter Mitwirkung von F. BECKERT, K. DIETERICH, F. FISCHER u. a. Band III. Berlin 1900. gr. 8. 22, 1082 u. (Tabellen) 51 SS. mit 104 Abbildungen. Mark 23.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1899—1900. 833, 804, 1082 u. (Tabellen) 104 SS. mit 393 Abbildungen. Mark 65.

Medicus, L., Einleitung in die chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft III: Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse. 4. Auflage. Tübingen 1900. 8. VIII u. 185 SS. mit 12 Abbildungen. Mark 3.

Pozzi-Escot, E., Traité d'Analyse théorique et pratique des Substances minérales par les méthodes volumétriques et colorimétriques. Paris 1900. 8. 260 pg. av. figures. Mark 4.

Saur, K., Volt-Ampère-Watt-Pferdestärken. 12 graphische Tabellen über die in der Praxis zumeist vorkommenden Werte u. Wirkungsgrade mit erläuterndem Text. Leipzig 1900. qu. 4. 13 SS. mit 7 Holzschnitten. kart. Mark 2,75.

Saurel, P., Sur l'équilibre des Systèmes chimiques. Tours 1900. gr. in-8. 79 pg.

Stöckhardt, A., Schule der Chemie oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. 20. Auflage, bearbeitet von **Lassar-Cohn**.

Digitized by Google

Braunschweig 1900. gr. 8. 86 u. 844 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 197 Abbildungen. Mark 7.

Stöffler, E., Pierres silico-calcaires. Pierres artificielles formées de sable silicieux et de chaux. Principes techniques et chimiques des divers procédés de fabrication. Paris 1900. 8. av. 5 planches et figures. Mark 4,50.

Tetmajer, L., Methoden und Resultate der Prüfung künstlicher u. natürlicher Bausteine. 3. Auflage. Zürich 1900. gr. 8. 356 SS. mit 5 Tafeln. Mark 5.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Elektrochemie. **M. Kugel**, Berlin, u. **Carl Steinweg**, Lüdenscheid, *Anodenträger für galvanische Bäder.* Der Anodenträger besteht aus einem dünnen Hohlkörper aus widerstandsfähigem, indifferentem Material, welcher entsprechend der Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes gestaltet ist, und dessen nach der Kathode zu liegende Flächen durchlocht, bezw. gitter- oder rostartig durchbrochen sind. Der so gebildete Hohlkörper wird mit Schnitzeln, Würfeln u. dgl. des niederzuschlagenden Metalls gefüllt, welches vermöge seiner losen Verteilung seinem Verbrauch entsprechend nachzurücken im stande ist. Auf diese Weise wird stets ein gleichbleibender Abstand zwischen der Kathode und dem wirksamen Anodenmaterial während der ganzen Operation gesichert und folglich auch die Stärke des Nd. an den einzelnen Stellen genau nach Erfordernis geregelt. Dabei wird gleichzeitig die Verwendung des billigsten, weil beliebig geformten Materials ermöglicht. (Patentbl. **21**. 1363. DRP. 113871. 22/12. 99.)

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Röfsler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung feuerfester Gegenstände aus geschmolzener Thonerde, Magnesia u. dgl.* Zur Vermeidung des bei der Herstellung feuerfester Gegenstände aus geschmolzener Thonerde, Magnesia u. dgl. infolge zu schnellen Abkühlens etc. häufig vorkommenden Zerspringens der Gegenstände werden die den Widerstand in einem elektrischen Ofen bildenden Kohleteile selbst als Gufsform ausgebildet und mit dem zu schmelzenden Oxyd oder Oxydgemisch gefüllt, worauf dieses nach dem Schmelzen so lange in der ausgeschalteten Gufsform belassen wird, bis das Formstück erkaltet ist. (Patentbl. **21**. 1371. DRP. 113817 19/9. 99.)

Thonwaren. **Pietro Viotti**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines langsam bindenden, politurfähigen und wetterfesten Gipses.* Zur Herst. dieses langsam bindenden, politurfähigen und wetterfesten Gipses wird ein Gemenge von Borax und Magnesia geschmolzen u. die erkaltete u. zerkleinerte Schmelze mit trockenem Gips vermengt. (Patentbl. **21**. 1371. DRP. 113877. 13/12. 98.)

Seifen. **Julius Stockhausen**, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung einer gelatinartigen Seife.* Um klare Lsgg. von Türkischrotöl herzustellen, hat man letzterem kleine Mengen Alkali (bis zu 2%) zugesetzt. Die so unter Vermeidung von Erwärmung hergestellten Prodd. reagieren alkal. Verwendet man aber mehr Alkali, u. zwar wenigstens 6% NaOH (vom Gewicht des sulfonierten Ricinusöls) u. erhitzt, eventuell bis zum Kochen, so entsteht ein in W. klar l. Prod. von saurer Rk., das man durch Zusatz von noch mehr Alkali neutralisieren oder alkalisch machen kann. Bei genügend starker Konzentration des Alkalis oder durch Eindampfen verd. Lsgg. gewinnt man das Prod. in gelatinartiger Form. Seine Lsg. bleibt auch beim starken Verdünnen mit W. klar, auch wird durch Kochsalz etc. keine Fällung erzeugt; dadurch zeichnet sich die neue Seife von der gemäfs Pat. 74176 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**.

Digitized by Google

R. 534) aus sulforicinölsaurer Thonerde und Alkali hergestellten Türkischrotölseife aus. Die neue Seife bildet ferner keine Ausscheidung bei Anwendung von kalk- oder magnesiahaltigem W., sie verhindert sogar die Ausscheidung von Kesselstein beim beim Kochen, verringert die Härte des W. u. regeneriert zers. Seifenbäder. (Patentbl. 21. 1318. DRP. 113433. 18/1. 96.)

Brennstoffe. **„Hera-Prometheus", Aktiengesellschaft für Carbid und Acetylen**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmasse für Acetylen.* Chlorkalk wird mit Wasserglas vermischt und die entstandene körnige, rasch festwerdende M. durch Zerkleinern auf die gewünschte Korngröfse gebracht. (Patentbl. 21. 1322. DRP. 112984. 22/12. 99.)

Gärungsgewerbe. **Friedrich Sauer**, Wandsbek, *Herstellung eines an Maltose und an ungeschwächter, Maltose bildender Diastase reichen u. haltbaren Malzextraktes.* Die mittels kalten Satzes in bekannter Weise und bei mäfsiger Temperatur nachverzuckerte und bei einer die Diastase nicht schädigenden Temperatur bis auf etwa 50—60° Balling eingedampfte Würze wird mit Kohlensäure imprägniert. Die Kohlensäure dient hierbei nicht nur zur Konservierung, sondern auch zur Beseitigung des faden Geschmackes des Malzextrakts. (Patentbl. 21. 1277. DRP. 113602. 25/11. 98.)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren, Apfelmost längere Zeit in einem Zustand mäfsiger Gärung und süfs zu erhalten.* Der Apfelmost wird vor dem Eintritt der Gärung ohne Anwendung von Druck mit Kohlensäure gesättigt, darauf auf nur 50° erhitzt u. schliefslich in einer Kohlensäureatmosphäre gekühlt und aufbewahrt. Der Most geht nach dieser Behandlung in den Zustand einer äufserst langsamen Gärung über, bleibt aber süfs. (Patentbl. 21. 1277. DRP. 113529. 13/12. 98.)

Neue Patente. *)

Kl. 12k. Nr. 115249 vom 22/5. 98. [17/11. 1900].

Paul Naef, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia.* Um die Entw. des Ammoniaks bei dem bekannten Verf. zu dessen Darst. aus Chlorammonium u. Magnesia zu unterstützen, wird dem durch eine Reaktionskammer, z. B. einem Drehofen mit liegender oder geneigter Axe hindurchgeschickten erhitzten Reaktionsgemisch ein Strom eines inerten Gases entgegengeführt, dessen Wirkung noch durch gleichzeitige Aufrechterhaltung eines geringen Vakuums im App. unterstützt werden kann. Das eben entwickelte Ammoniak wird dadurch stets stark verd. und bietet daher dem sich neu entwickelnden wenig oder gar keinen Widerstand; aufserdem verhindert der infolge des Vakuums vorhandene äufsere Überdruck ein Entwickeln u. damit Verluste von Ammoniak. Des weiteren kann der inerte Gasstrom zur Zuführung der zur Ausführung der Rk. erforderlichen Wärme dienen, indem das betr. Gas vor dem Eintritt in die Reaktionskammer in Winderhitzern erwärmt wird, so dafs z. B. ein Drehofen ohne äufsere oder innere Heizeinrichtung zur Ausführung des Verf. verwendet werden kann.

Kl. 12k. Nr. 115462 vom 3/12. 99. [16/11. 1900].

Deutsche Ammoniakwerke, G. m. b. H., Köln a/Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick.* Bei der trockenen Dest. des Seeschlicks (Ablagerungen, welche Reste organischer Natur, wahrscheinlich aus dem Meer herrührend, enthalten u. sich besonders in grofsen MM. in Ludwigshof bei Stettin finden) in feuchtem oder trockenem Zustande, event. unter Überleiten von Wasser-

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

dampf oder Beigabe von Alkalien oder Erdalkalien (Magnesia), bezw. deren Carbonaten werden bis ca. 40% u. mehr des vorhandenen N als NH_3 gewonnen, während bei der trockenen Dest. von Kohlen nur 12—14% in NH_3 übergeführt werden können. Durch diese hohe NH_3-Ausbeute und durch den Umstand, daſs der Destillationsrückstand, der etwa nur $^1/_3$ des Gewichts der lufttrockenen Substanz beträgt, zu 90% und mehr aus mineralischen Bestandteilen (Asche) besteht, erweist sich die Verwendung des Schlicks als NH_3-Quelle als sehr vorteilhaft.

Kl. 12k. Nr. 116087 vom 16/6. 98. [17/11. 1900].

Adolph Franck, Charlottenburg, und **Nikodem Caro**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden.* Die Ausbeute an Cyanid bei der bekannten Darst. desselben durch Glühen von Cyanamidsalz der Alkalien oder Erdalkalien im Gemisch mit Kohlenstoff: $Na_2N_2C + C = 2NaCN$, die sehr gering ist, wenn überhaupt Cyanid gebildet wird (so liefert Calciumcyanamid überhaupt kein Cyanid), kann auf die theoretische gebracht werden, wenn dem auf Kirschrot- bis Hellrotglut zu erhitzenden Gemisch noch eine gröſsere Menge (ca. 50—100% vom angewendeten Cyanamidsalz) trockener oder wasserfreier Oxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien zugesetzt wird. Die erhaltenen Schmelzen, das Cyanidsalz des angewendeten Cyanamidmetalls enthaltend, werden in bekannter Weise auf Cyan- oder Ferrocyanverbb. verarbeitet.

Kl. 12k. Nr. 116088 vom 24/6. 98. [20/11. 1900].

Adolph Franck, Charlottenburg, und **Nikodem Caro**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Carbiden.* Nach den Verf. der Patente 88363, 92587, 95660 und 108971 (vgl. C. **96**. II. 1016; **97**. II. 654; **98**. I. 813 u. **1900**. I. 1120) entstehen durch Einw. von Stickstoff auf Carbide Cyanide, bezw. nach letzterem Cyanamide. Daneben fanden sich in der Reaktionsm. noch andere Stickstoffverbb., welche gemäſs vorliegender Erfindung ebenfalls in Cyanide übergeführt werden können, wenn man die Reaktionsm. mit den Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten od. dgl. der Alkalien, alkal. Erden oder der Magnesia erhitzt oder schmilzt, event. noch unter Zusatz von Kohle, wenn es sich auch noch um die Umwandlung des zweiten Atoms Stickstoff des Cyanamids in Cyanid gemäſs Patent 116087 (vgl. vorstehend) handelt, insofern das eine Atom Stickstoff auch ohne Zusatz von Kohle in Cyanid übergeführt wird, während das in der Reaktionsm. vorhanden gewesene Cyanid unverändert bleibt. Praktisch verfährt man so, daſs man Stickstoff nach einem der genannten Verf. auf Carbide so lange einwirken läſst, bis jede Absorption dieses Gases aufhört, u. dann diese Reaktionsm. mit einer der erwähnten Substanzen oder einem Gemisch dieser, event. unter Beigabe von Kohle, erhitzt oder schmilzt.

Kl. 12i. Nr. 115250 vom 7/4. 99. [17/11. 1900].

Adolf Clemm, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Chlor aus Chloriden.* Die bekannte Darst. von Sulfaten und Chlor aus Chloriden durch Überleiten von schwefliger S. und Sauerstoff oder bereits fertig gebildetem Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff, bezw. Luft (sämtlich in trockenem Zustande) über Chloride gemäſs der Rk.:

$$2NaCl + SO_2 + 2O = Na_2SO_4 + 2Cl$$

gelingt am besten, wenn das Chlorid und die Reaktionsgase auf mindestens den Schmelzpunkt der Chloride erhitzt werden. Um nun das Zusammenschmelzen der Chloride, wodurch mangels genügender Oberflächenwirkung die Rk. nur unvollkommen verlaufen würde, zu verhindern, werden denselben schwer-, bezw. unschmelzbare Stoffe, wie Thon, Gips, Kiesel u. dergl., beigemischt. Hierdurch wird es möglich, die Chloride der Einw. der h. schwefligsauren Gase unmittelbar, z. B. aus dem Kiesofen, auszusetzen. Das fertige Sulfat kann durch Auslaugen von den Beimischungen getrennt, aber auch für viele Fälle in Mischung mit demselben, z. B. zur Glasfabrikation, oder aber, namentlich wenn als Chloride Stafsfurter Salze (roh oder als

Digitized by Google

sogen. Bühnensalze) verwendet wurden, direkt als Düngemittel gebraucht werden. In kontinuierlichem Betriebe geschieht die Darst., wenn aus dem Chlorid und dem Thon od. dgl. mit W. Kugeln geformt u. diese nach dem Trocknen in einem Schachtofen eingefüllt werden, aus dem das Sulfat fortlaufend in der gleichen Menge unten ausgezogen wird, wie die Chloridkugeln oben eingefüllt werden, während h. schweflige S. mit dem nötigen Überschufs an Luft unten in den mit Kugeln gefüllten Schacht eintritt. Von dem aus der englischen Patentschrift 1908/71 (DEACON) bekannten, dem gleichen Zweck dienenden Verf. unterscheidet sich das vorliegende dadurch, dafs nach ersterem zwar auch Stücke von gebranntem Thon neben dem Chlorid verwendet wurden, aber so, dafs eine mechanische Trennung der Thonstücke, auf welche das Chlorid aufgebracht werden soll, von dem gebildeten Sulfat möglich bleibt, woraus sich ergiebt, dafs DEACON, wie beim HARGREAVES-Prozefs, ein Schmelzen der Chloride absichtlich vermieden haben mufs.

Kl. 12i. Nr. 115677 vom 10/5. 99. [17/11. 1900].

v. Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle bei Basel, *Verfahren zur Reinigung von Salzsoole.* Zur Ausfällung des Calciums aus Salzsoole wird letztere unter Anwendung eines Diaphragmas bei 2—4,5 Volt und 230 Ampère in der Weise elektrolysiert, dafs sie die Kathodenkammer mit einer solchen Geschwindigkeit durchfliefst, dafs hier eine dem Kalkgehalt der Soole entsprechende, bezw. diese übersteigende Menge Ätznatron gebildet wird, worauf Kohlensäure so lange eingeleitet wird, bis z. B. eine filtrierte Probe weder bei weiterem Einleiten von CO_2, noch beim Kochen eine Trübung giebt; das an der Anode freiwerdende Chlor wird auf Chlorkalk oder chlorsaures Calcium verarbeitet, und die Soole in der Anodenkammer wird von Zeit zu Zeit erneuert. Von dem sehr ähnlichen Verfahren der englischen Patentschrift 1521/91 (COLLINS) unterscheidet sich das vorliegende dadurch, dafs nach jenem die Soole nur mit einem so schwachen Strom elektrolysiert wird, dafs die Zerlegung von Chlornatrium ausgeschlossen bleibt; es scheint vielmehr die Zerlegung von Sulfaten u. Carbonaten beabsichtigt zu sein. Eine Abscheidung des etwa entstehenden Calciumhydroxyds findet ebenfalls nicht statt.

Kl. 12i. Nr. 115678 vom 9/9. 99. [17/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 115677 vom 10/5. 99. [vgl. vorstehend.])

von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle b. Basel, *Verfahren zur Reinigung von Salzsoole.* Um gleichzeitig mit dem Kalk auch die in der Soole vorhandene Magnesia zur Ausscheidung zu bringen, wird gemäfs dem Verf. des Hauptpatents eine dem Magnesiagehalt der Soole entsprechend gröfsere, bezw. zusätzliche Chlornatriummenge zersetzt.

Kl. 12a Nr. 115463 vom 5/5. 99. [17/11. 1900].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen.* Die Darst. geschieht durch elektrolytische Reduktion der Chromoxydsalze im Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle. Zur Darst. von *Chromosulfat* z. B. aus Chromisulfat wird der Anodenraum mit 30%ig. Schwefelsäure, der Kathodenraum mit einer Lg. von 500 Gewichtsteilen Chromsulfat in 500 Raumteilen W. u. 250 Raumteilen konz. Schwefelsäure beschickt und unter Anwendung von Bleianoden und -kathoden und eines Stromes von hoher Dichte zweckmäfsig mit 1000—1500 Ampère pro qm elektrolysiert, wobei das Chromosulfat als blaugrünes, feinkörniges Krystallpulver ausfällt, welches durch Waschen mit A. von der Mutterlauge befreit wird, ca. 1 Mol. Krystallwasser enthält und sich an der Luft nicht verändert (DAMMER, anorgan. Chemie III. 546, Absatz 7, vorletzte Zeile).

In gleicher Weise erhält man *Chromochlorid* aus Chromchlorid u. Salzsäure als Kathodenelektrolyt als grüne, körnige Krystallmasse. VILLON beschreibt bereits im amerik. Pat. 608 652 ein Verf. zur elektrolytischen Darst. von Chromosalzen, doch

Digitized by Google

beschränkt dieses Verf. die Verwendbarkeit der Chromoxydulverbb. auf Rkk. in neutraler Lsg. und läfst eine Isolierung der Chromosalze nicht zu.

Kl. 12n. Nr. 115989 vom 11/1. 1900. [19/11. 1900].

Emil Bronnert, Niedermorschweiler i/E., **Max Fremory** und **Johann Urban**, Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen, *Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt.* Es ist bereits bekannt, Kupferoxydammoniaklsgg. dadurch herzustellen, dafs man über Kupferspäne Ammoniakflüssigkeit, bezw. W. in Türmen herabrieseln läfst, und der Fl. einen Luftstrom, bezw. Ammoniak- und Luftstrom entgegenführt, wobei die Türme zur Kühlung von aufsen mit W. bespritzt werden. Wendet man nach vorliegender Erfindung **kalte** Prefsluft an und trägt Sorge, dafs die Temperatur der herabrieselnden Ammoniakflüssigkeit stets auf 0—5° gehalten wird, was durch Anwendung eines um den Turm gelegten, von stark gekühlter Salzlsg. durchflossenen Kühlmantels geschieht, so gelingt es, den sonst nur 2—2½% betragenden Kupfergehalt auf das **Doppelte** zu steigern. Die so erhaltenen Lsgg. sind nur in der **Kälte** haltbar u. scheiden bei Temperaturen über + 5° schnell so viel Kupferoxydhydrat aus, dafs der verbleibende Cu-Gehalt nur noch 2—2,5% beträgt. Die konz. Lsgg. dienen zur Herst. konz. Lsgg. aufgeschlossener Cellulose, die in vorzüglicher Weise zu feinen Glanzstofffäden verarbeitet sein soll.

Kl. 12o. Nr. 116089 vom 13/4. 99. [17/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 109486 vom 12/2. 99.; C. **1900**. II. 407.)

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen.* Aufser den im Hauptpatent genannten Methylenverbb. reagieren mit den p-Nitrosoverbb. sekundärer u. tertiärer aromatischer Amine auch solche Methylenverbb., deren Methylengruppe der Säureamidgruppe ($CO \cdot NH_2$), der Aldehydgruppe oder den Gruppen C:C u. C:N benachbart ist. Bei der Kondensation von *Nitrosodimethylanilin* u. *Phenylmethylpyrazolon* genügt schon das in dem technischen Prod. enthaltene Alkali zur Einleitung der Rk., die alkoh. Lsg. erwärmt sich stark und wird tiefrot. Man gieſst in W. u. fügt etwas verd. Salzsäure zu. Das Prod. scheidet sich braunviolett ab; mehr Salzsäure färbt die M. graugrün. Beide Prodd. sind unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Essigsäure mit kirschroter Farbe; l. in Alkalien mit grüner Farbe. nicht spaltbar durch Mineralsäuren. Das Kondensationsprod. aus *Nitrosodimethylanilin* und *Cyanacetamid* von der Formel $C_{11}H_{14}ON_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ bildet, aus A. krystallisiert, rotviolettblau schimmernde Nadeln, F. 220—221°. Mineralsäuren spalten *Dimethylphenylendiamin* ab. Das durch Erhitzen auf 145° dargestellte Kondensationsprod. aus p-Nitrosodimethylanilin und *Phenylacetaldehyd* bildet einen braunen Sirup. *Glutakonsäureester* giebt mit Nitrosodimethylanilin einen zähen Sirup oder eine glasige rotbraune M., die durch SS. gespalten wird. Das Kondensationsprod. aus Nitrosodimethylanilin und *Nitrophenylacetamid*, ($NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$), krystallisiert in glänzenden, rotbraunen Blättchen, F. 197°, leicht sers. durch Mineralsäuren. Die Kondensationsprodd. sollen als Farbstoffe und als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung solcher und pharmazeutischer Präparate dienen.

Schlufs der Redaktion: den 26. November 1900.

Digitized by Google

Klasse:

stellung von — aus Industrieabfallstoffen; Zus. z. Pat. 111247. A. Wenck, Magdeburg. 8/6. 99.

53c. N. 4890. **Nahrungsmittel**, Konservierungsverfahren für —. Edwin Norton, Maywood, Cook, Illinois, V. St. A. 12/4. 98.

6. Dezember 1900.

12a. L. 14428. **Rückflusskühler**. Destillations- und —. Anton Landsiedl, Wien. 28/6. 1900.

12d. H. 23295. **Filterzentrifuge** mit senkrecht zur Zentrifugenachse angeordneten Filterelementen. Gebr. Heine, Viersen, Rheinl. 18/12. 99.

12f. K. 18969. **Carbidbehälter**, Sicherheitsventil für —. Acetylenwerk Augsburg-Oberhausen, Keller & Knappich, Augsburg. 10/2. 99.

12i. B. 25310. **Schwefelsäurefabrikation**, Apparat zur Vorwärmung der gereinigten Gase durch die Abgase des Röstofens bei der Schwefelsäureanhydrid- bezw. — nach dem Kontaktverfahren. Paul Babatz, Rheingönheim. 11/8. 99.

12o. P. 11199. **Äthoxyisoeugenol**, Verfahren zur Darstellung von — (Propenylbrenzcatechinäthoxymethyläther). Dr. Caesar Pomeranz, Wien. 2/1. 1900.

12o. P. 11659. **Isochavibetol**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Caesar Pomeranz, Wien, 2/1. 1900.

12p. U. 1513. **Tolunaphtakridin**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Fritz Ullmann, Genf. 3/8. 98.

22b. B. 26433. **Farbstoffe der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21/3. 1900.

22b. F. 12804. **Diamidoakridinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung unsymmetrisch alkylierter —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/4. 1900.

22i. C. 8856. **Klebstoff**, Verfahren zur Herstellung eines — aus entsuckerten Rübenschnitzeln; Zus. z. Anm. M. 16708. Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz, Bettenhausen-Cassel. 23/2. 1900.

23a. W. 15804. **Abwässer**, Verfahren und Apparat zum Abscheiden von Fetten aus —. Wilhelm Wunsch, Aachen. 14/12. 99.

53d. B. 26333. **Kaffee**, Verfahren zur Herstellung von komprimirtem — unter Erhaltung des Kaffeearomas und der Extraktstoffe des Kaffees. Otto Binner, Braunschweig, u. August Beusen, Hildesheim. 6/2. 1900.

53i. L. 18929. **Fleischextrakt**, Verfahren zur Herstellung eines eine reine hellfarbige Fleischbrühe liefernden —. Dr. Lebbin, Berlin. 20/1. 1900.

80b. B. 26150. **Stuckmasse**, Verfahren zur Herstellung von wetterbeständiger —. Bonner Fahnenfabrik Dr. Rudolf Meyer, Bonn. 4/1. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. **Carl Schaedler.**

→ Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰. ←

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Digitized by Google

Oberlederabfälle,

braun, kleine Stücke, habe ich ca. 100 Ctr. preiswerth abzugeben.

Moritz M. Brasch in Dresden.

Gesucht für Spanien, zum sofortigen Eintritt

ein Chemiker,

unverheirathet, mit Universitätsbildung, durchaus selbstständiger gewandter Analytiker, der besonders die gesammte Mineralanalyse vollkommen beherrscht, und dies belegen kann, Stellung angenehm und dauernd. Gefl. Offerten mit Lebenslauf, Zeugnissabschriften, Referenzen, Photographie und Angabe der Gehaltsansprüche unter **J. R. 8954** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.** erbeten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Dr. chem., mehr. Jahre Praxis in der chem. Branche, mit ausgedehnten Verbindungen und Capital, sucht für Belgien Vertretungen 1ter chem. Fabr. od. ätherol. Artikel. Off. sub **A. G. Bureau du „Jour", Verviers.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Gebrauchte vorzüglich erhaltene

Dampfkessel

ca. 5—8 m lg., ca. 1240—1600 mm Durchm., ca. 10 mm Blechstärke, für

Betriebs- und Reservoirzwecke

geeignet, billig abzugeben.

Anfragen beförd. unt. J. K. 6148 **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Ahrens, Prof. Dr. F. B., Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studierende, Chemiker, Hüttenleute, Techniker u. s. w. Mit 87 Abbildungen. 8°. geh. M. 9.—

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 25.
S. 1225—1252.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haepcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. K. Elbs, Über das Verhalten der Manganosalze an der Anode 1225; Über die Elektrolyse eisenhaltiger verdünnter Schwefelsäure 1225. — T. S. Patterson, Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbb. I 1225. — Edward L. Nichols, Die Acetylenflamme 1226. — Sydney Young u. Emily C. Fortey, Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten von Diisopropyl und Diisobutyl 1227. — Sydney Young, Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten des Normaloktans 1227. — Emile Sarrau, Elemente der Theorie der Explosivkörper 1227. — J. G. Macgregor, Graphische Darstellung von Gefrierpunktserniedrigungen von Elektrolyten 1227.

Anorganische Chemie. J. Drugman u. W. Ramsay, Die spezifischen Gewichte der Halogene, sowie des Sauerstoffs und Stickstoffs bei ihren Siedepunkten 1227. — A. Nabl, Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate 1227. — H. Pélabon, Einwirkung von Wasserstoff auf die Arsensulfide 1228. — A. Bach, Über höhere Wasserstoffsuperoxyde 1228. — H. M. Dawson u. J. Mac Crae, Über die Natur der Metallammoniakverbb. in wässeriger Lösung 1229. — Richard Jos. Meyer und E. Marckwald, Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand 1229. — Fonzes-Diacon, Über die Eisenselenide 1230. — K. A. Hofmann und E. Strauß, Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden 1230.

Organische Chemie. A. Collet, Über einige Jodderivate des Methylphenylketons 1231. — Ch. Moureu u. R. Delange, Über zwei Ketone mit Acetylenbindung, das Acetylönanthyliden und das Benzoylönanthyliden 1231. — P. W. Dootson, Kondensation von Acetondicarbonsäuremethylester 1231. — S. Ruhemann u. H. E. Stapleton, Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe 1232. — Paul Rabe, Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen 1232. — Fréderic Reverdin und Pierre Crépieux, Über die Chlorierung von m-Acettoluid 1236. — F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und R. C. T. Evans, Über substituierte Stickstoffchloride und -bromide, welche sich vom o-, m- und p-Nitroacetanilid herleiten 1236. — Francis Edward Matthews, Hexachloride von Benzonitril, Benzamid und Benzoësäure 1237. — W. Manthey, Über die Kondensation der α-Bromallozimmtsäure 1237. — E. Erlenmeyer jun., Über die partielle Verwandlung der Phenyloxyakrylsäure in Phenylbrenztraubensäure 1238. — W. Carter und W. Trevor

Digitized by Google

Lawrence, Derivate des α-Methyl-β-phenylcyanglutarsäureesters 1238. — L. Tschugaeff, Über das Thujen, ein neues dicyklisches Terpen 1239. — M. O. Forster und J. Hart-Smith, Trennung von Neobornylamin und Bornylamin 1240. — H. v. Soden und W. Rojahn, Über das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen 1240. — A. Tschirch, Neue Unterss. über die Coniferenharze 1241. — Francis E. Francis, Isomere Dibenzylketone, Benzalaniline etc. 1241. — J. T. Hewitt und B. W. Perkins, Zur Kenntnis der fluoreszierenden Substanzen 1241. — Raphael Meldola und Lewis Eynon, Amidoamidine der Naphtalinreihe 1241. — Raphael Meldola u. Frederick William Streatfeild, Notiz über Gallinek's Amidomethylnaphtimidazol 1242. — Ed. Lippmann u. Paul Keppich, Über die Ketone des Anthracens 1242. — A. G. Perkin und J. R. Allison, Rhamnazin und Rhamnetin 1243. — R. Stoermer u. J. Boes, Vorkommen homologer Cumarone im Teer 1243. — F. Kehrmann und Gregoire Barche, Über Synthesen von Oxazin- und Azinderivaten mittels Acetaminonaphtalinsäure 1244. — F. Kehrmann und Otto Kramer, Über Darstellung und Umwandlungen des Isophenosafranins 1246. — Oswald Silberrad, Zur Chemie der Hydrotetrazine etc. 1247. — William Küster, Konstitution der Hämatinsäuren 1247.

Agrikulturchemie. Edward Kinch, Der Gehalt des bei Cirencester gesammelten Regenwassers an Chlor 1248. — Wilhelm Busch, Zusammensetzung einiger herzegowinischer und macedonischer Böden 1248. — J. M. Pomorski, Einfluß der Verteilung des Düngers auf seine Wirkung 1249.

Patente 1250. — **Neue Patente** 1250.

Namenregister.

Allison, J. R. 1243.
Bach, A. 1228.
Barche, G. 1244.
Boes, J. 1243.
Busch, W. 1248.
Carter, W. 1238.
Chattaway, F. D. 1236.
Collet, A. 1231.
Crépieux, P. 1236.
Dawson, H. M. 1229.
Delange, R. 1231.
Dootson, P. W. 1231.
Drugman, J. 1227.
Elbs, K. 1225.
Erlenmeyer jun., E. 1238.
Evans, R. C. T. 1236.
Eynon, L. 1241.
Fonzes-Diacon 1230.
Forster, M. O. 1240.
Fortey, E. C. 1227.
Francis, F. E. 1241.
Hart-Smith, J. 1240.
Hewitt, J. T. 1241.
Hofmann, K. A. 1230.
Kehrmann, F. 1244. 1246.
Keppich, P. 1242.
Kinch, E. 1248.
Kramer, O. 1246.
Küster, W. 1247.
Lawrence, W. T. 1238.
Lippmann, E. 1242.
MacCrae, J. 1229.
Macgregor, J. G. 1227.
Manthey, W. 1237.
Marckwald, E. 1229.
Matthews, F. E. 1237.
Meldola, R. 1241. 1242.
Meyer, R. J. 1229.
Moureu, C. 1231.
Nabl, A. 1227.
Nichols, E. L. 1226.
Orton, K. J. P. 1236.
Patterson, T. S. 1225.
Pélabon, H. 1228.
Perkin, A. G. 1243.
Perkins, B. W. 1241.
Pomorski, J. M. 1249.
Rabe, P. 1232.
Ramsay, W. 1227.
Reverdin, F. 1236.
Rojahn, W. 1240.
Ruhemann, S. 1232.
Sarran, E. 1227.
Silberrad, O. 1247.
Soden, H. v. 1240.
Stapleton, H. E. 1232.
Stoermer, R. 1243.
Streatfeild, F. W. 1242.
Strauß, E. 1230.
Tschirch, A. 1241.
Tschugaeff, L. 1239.
Young, S. 1227.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 10. Dezember 1900.

12 i. F. 11466. **Schwefelsäureanhydrid.** Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 2/1. 99.

12 p. M. 17783. **Amidoketone,** Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallverbindungen cyclischer —. Firma E. Merck, Darmstadt. 22/1. 1900.

12 p. M. 18474. **Thioantipyrin,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. A. Michaelis, Rostock. 4/8. 1900.

39 b. Z. 2998. **Guttaperchaersatz,** Verfahren zur Herstellung eines Kautschuk- und —. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin. 5/5. 1900.

39 b. Z. 3044. **Celluloidartige Produkte,** Verfahren zur Herstellung —. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin. 6/7. 1900.

39 b. Z. 3105. **Guttaperchaersatz,** Verfahren zur Herstellung eines Kautschuk- und —; Zus. zur Anm. Z. 2998. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin. 8/10. 1900.

40 b. B. 26571. **Aluminium-Legierung,** Wolfram und Kupfer enthaltende —; Zus. z. Pat. 82819. — Firma Carl Berg. Eveking i. W. 15/3. 1900.

40 b. D. 10377. **Aluminium,** Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des —. Zus. z. Pat. 113985. Deutsche Magnalium Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin. 15/1. 1900.

58 c. U. 1582. **Konservierung von Eiern,** Verfahren zur Herstellung eines Eierkonservierungsmittels und Anwendung desselben zur —. Ernst Utescher, Hamburg. 10/8. 1900.

58 e. G. 13629. **Milch,** Verfahren zur Herstellung kondensierter — mittels der Zentrifuge. Dr. August Gürber, Würzburg. 15/7. 99.

Klasse: 13. Dezember 1900.

12 d. A. 7251. **Filtermaterial,** Vorfahren zur Verbesserung von — beliebiger Herkunft; Zus. z. Anm. P. 11047. Aktiengesellschaft für Treber-Trocknung, Cassel. 26/4. 1900.

12 d. P. 11047. **Filtermaterial,** Verfahren zur Verbesserung von — beliebiger Herkunft. Aktiengesellschaft für Treber-Trocknung, Cassel. 2/11. 99.

12 i. E. 7013. **Ozon,** Apparat zur Darstellung von —. William Elworthy, Crouch End, County Middleser, Engl. 7/6. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 25. 19. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Elbs, *Über das Verhalten der Manganosalze an der Anode.* An der Anode entstehen je nach den Umständen Übermangansäure, Manganisalze oder braune, aus Hydraten des Mangandioxyds bestehende Ndd. Übermangansäure entsteht ausschliefslich in verdünnten Lagg. der Manganosalze starker SS. bei reichlichem Überschufs an S. und unter 80°. Bei der Elektrolyse des Manganosulfats können alle drei Prodd. auftreten. Man nahm früher oft an, dafs sich Übermangansäure bildet, während die violettrote Färbung in Wirklichkeit nur von *Manganisulfat* herrührte. Hier kann nur die Untersuchung des Absorptionsspektrums Aufschluſs geben, da Manganisulfat nicht die fünf Absorptionsstreifen der Übermangansäure zeigt. (VII. Hauptvers. der D. Elektrochem. Ges. Zürich [6/8.*]; Z. f. Elektrochemie **7**. 260—61. 8/11.) BODLÄNDER.

K. Elbs, *Über die Elektrolyse eisenhaltiger verdünnter Schwefelsäure.* Sowohl bei Verwendung von Platinblechen als von formierten Bleiplatten zeigt sich, dafs durch abwechselnde Reduktion und Oxydation von Eisensalzen an Kathode und Anode Stromverluste auftreten. Der Knallgasverlust, d. h. die geringere Knallgasentwickelung als dem FARADAY'schen Gesetz entspricht, ist um so gröfser, je kleiner die Stromdichte ist. Sie ist schon bei 0,01% Eisen in Schwefelsäure von D. 1,175 merklich und steigt bei 1% Eisen auf 97,4%. Es entspringen aus dieser Quelle Stromverluste im Akkumulator, so dafs für die Akkumulatorsäure ein Höchstgehalt von 0,008% Eisen vorgeschrieben werden mufs. Bei einem solchen Gehalt giebt Ammoniak mit der S. auch nach einigen Minuten keine Trübung mehr, so dafs diese Prüfung genügt. — In der Diskussion wird von LIEBENOW hervorgehoben, dafs die Akkumulatorenwerke einen höheren Eisengehalt als 0,008% in der S. nicht zulassen. Eine Anfrage von VAN'T HOFF, ob das nach dem Kontaktverfahren dargestellte Schwefeltrioxyd nicht eine eisenfreie S. gebe, wird von LUNGE und LEPSIUS verneinend beantwortet. (VII. Hauptvers. der D. Elektrochem. Ges. Zürich [6/8.*]; Z. f. Elektrochemie **7**. 261—63. 8/11.) BODLÄNDER.

T. S. Patterson, *Der Einfluſs von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen I.* Vf. untersucht zunächst den Einfluſs einiger Lgs.-Mittel auf die Drehung des Weinsäureäthylesters bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Von den erhaltenen Daten kann man die Drehung in jedem der untersuchten Lgs.-Mittel bei jeder Temperatur und Konzentration berechnen. Die Resultate sind die folgenden: 1. Wasser. Äthyltartrat hat in verd. wss. Lsg. eine viel höhere spezifische Drehung als in reinem Zustande. In Lagg. unter 55% vermindert sich die Drehung bei steigender Temperatur. 2. Methylalkohol. In verd. Lg. ist die spezifische Rotation viel höher als in reinem Zustande. In allen Lagg. wächst das Drehungsvermögen mit steigender Temperatur. 3. Äthylalkohol. In verd. Lg. ist die Drehung etwas höher als in reinem Zustande. Ein Maximalwert der spezifischen Drehung scheint erst bei unendlicher Verdünnung erreicht zu werden.

Digitized by Google

Die Drehung wächst in allen Lagg. bei steigender Temperatur. 4. Propylalkohol. Bei Temperaturen unter 30° scheint keine Lag. höhere spezifische Drehung zu haben, als das reine Äthyltartrat. Bei höheren Temperaturen ist dies nicht der Fall. Die Drehung wächst in allen Lagg. mit steigender Temperatur. 5. Glycerin. Verd. Lagg. haben bei niedrigen Temperaturen bedeutend höhere Drehung als der reine Ester, aber erst bei unendlicher Verd. wird ein Maximalwert erreicht. Die Drehung steigt mit wachsender Temperatur. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 176—77.) Posner.

Edward L. Nichols, *Die Acetylenflamme.* Die Eigenschaften der Acetylenflamme wurden hauptsächlich von dem Gesichtspunkte aus untersucht, wie weit sie für wissenschaftliche, namentlich photometrische Zwecke verwendbar ist. Durch längere Aufbewahrung über W. verliert das Acetylen bis 94% seiner Leuchtkraft. Es enthielt dann nur 25% Acetylen. Die Zus. des Gases vor der Aufbewahrung und die anderen Bestandteile vor oder nach der Aufbewahrung wurden nicht festgestellt. Acetylen, das durch Einw. von wenig W. auf viel Carbid dargestellt wurde, hat unter gleichen Bedingungen nur 80% der Leuchtkraft des durch Einw. von wenig Carbid auf viel W. dargestellten Gases. In geeigneten Brennern, in denen auch reines Acetylen vollständig ohne zu rufsen verbrennt, steigt die Leuchtkraft von Gemischen aus Wasserstoff und Acetylen beständig mit dem Acetylengehalt, während bei Anwendung anderer Brenner ein Maximum der Leuchtkraft bei 60% eintrat, über welche Konzentration hinaus die Verbrennung unvollständig war. Die Farbe der gemischten Flamme war immer reiner weifs als die des reinen Acetylens. Die Flamme des reinen Acetylens empfiehlt sich durch eine grofse Beständigkeit für gewisse photometrische Messungen. Die Beständigkeit rührt zum Teil davon her, dafs man das Gas unter starkem Druck ausströmen lassen kann. Tritt das Gas aus zwei gegeneinander gerichteten Öffnungen aus, so bleiben die Flammen bei kleinem Austrittsdruck durch eine dunkle Schicht getrennt, während sie bei grofsem Austrittsdruck gleich bei dem Zusammentritt der Gasstrahlen verschmelzen. Sehr bedeutend und deshalb in gewissen Fällen von Vorteil ist die Konzentration der Leuchtkraft auf eine kleine Oberfläche der Flamme. Das kann daran liegen, dafs die Temperatur der Acetylenflamme höher ist als etwa die einer Petroleumflamme, oder dafs in ihr in der Raumeinheit mehr von den das Licht aussendenden Kohleteilchen vorhanden sind. Die genauere Untersuchung ergab, dafs nur die erstere Ursache die gröfsere Helligkeit der Acetylenflamme bedingt. Was die Verteilung des Lichtes auf die Spektralfarben angeht, so ist der relative Gehalt der Acetylenflamme an Strahlen von kleinerer Wellenlänge als der Natriumflamme gröfser als bei einer Gasflamme und kleiner als beim Bogenlicht. In Sauerstoff brennend, giebt Acetylen relativ mehr brechbarere Strahlen als in Luft. Die Temperatur der Acetylenflamme ist etwa 1850° im hellsten Teil, während sie bei der Leuchtgasflamme 1790° und bei der Kerzenflamme 1730° ist. Der Quotient aus der Lichtenergie durch die Gesamtenergie der Strahlung ist bei der Acetylenflamme 0,105, bei der Petroleumflamme 0,02, bei dem Kalklicht bis 0,12, bei dem Bogenlicht bis 0,16. Für die Verwendung im Projektionsapparat ist die Acetylenflamme fünfmal besser als die Petroleumflamme aber nur $^1/_{180}$ so gut wie der beste Lichtbogen. Gut eignet sich die Acetylenflamme für die Spektrophotometrie. Das Acetylenluftgebläse ist sehr geeignet zur Erzeugung hoher Temperaturen, z. B. zum Schmelzen von Quarz. Für die Zwecke der Photometrie kann Acetylen mit gutem Erfolge unter Verwendung einer geeigneten Lampe wegen der grofsen Konstanz der Flamme benutzt werden, allerdings nicht als Normalflamme. Zu beachten ist auch, dafs die einzelnen Teile der Flamme Licht von grofser Verschiedenheit der Helligkeit und der Farbe ausstrahlen, so dafs die Stellung des Schlitzes gegen die Flamme nicht verschoben werden darf. (Journ. Franklin Inst **150**. 356—87. November. Cornell Univ.) Bodländer.

Digitized by Google

Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten von Diisopropyl und Diisobutyl.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 165. — C. **1900**. II. 803.) POSNER.

Sydney Young, *Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten des Normaloktans.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 166. — C. **1900**. II. 804.) POSNER.

Emile Sarrau, *Elemente der Theorie der Explosivkörper.* Es wird die Theorie der Explosivwirkung, insbesondere die Berechnung des Druckes aus der Zus. des Stoffes und der Prodd. der Explosion, der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit in grofsen Zeitteilchen entwickelt. Beschrieben und mit Zeichnungen erläutert werden die kalorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Explosionswärme für feste und gasförmige Explosivstoffe, sowie zur Messung der bei der Explosion erzeugten Drucke, insbesondere die Apparate von VIEILLE und von VIEILLE und dem Vf. (Revue gen. de Chimie pure et appliquée. **2**. 11—19. 5/1. Paris. Ecole Polytechnique.) BODLÄNDER.

J. G. Macgregor, *Graphische Darstellung von Gefrierpunktserniedrigungen von Elektrolyten.* Die Kurven werden gezeichnet mit den Äquivalentdepressionen als Abscissen und den aus der Leitfähigkeit bei 0° berechneten Dissociationsgraden. Für jeden Elektrolyten lassen sich nach diesem Prinzip verschiedene theoretische Kurven zeichnen, je nachdem man verschiedene Werte für die Äquivalentdepression bei unendlicher Verdünnung annimmt — 1,83, 1,85, 1,87 oder eine andere Zahl — und je nach der Annahme über die Association und Dissociation des Elektrolyten. Die theoretischen Kurven für einen Elektrolyten wie Chlornatrium werden verschieden sein, je nachdem man annimmt, dafs die undissociierten Moleküle die Formel NaCl oder Na_2Cl_2 haben, oder dafs im letzteren Falle die Dissociation nach dem Schema $Na_2Cl + Cl$ oder $Na_2 + Cl_2$ oder $2Na + 2Cl$ verläuft. Es werden die Gefrierpunktserniedrigungen und die bei 0° nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten oder darauf bezogenen Dissociationsgrade aus der Litteratur für die folgenden Elektrolyte zusammen getragen: KCl, NaCl, HCl, NH_4Cl, KNO_3, HNO_3, KOH, $BaCl_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, H_2SO_4, Na_2CO_3, $MgSO_4$ und H_3PO_4. Aus dem Vergleich der nach den Beobachtungen verschiedener Autoren gezeichneten Kurven werden Schlüsse über die Konstitution der Lsgg. gezogen. Meist haben die Kurven den Verlauf, den man nach den üblichen Annahmen über Dissociation und Molekulargröfse erwarten kann. Für alle Elektrolyte ergiebt sich $1{,}85 \pm 0{,}01$ als die wahrscheinlichste Depressionskonstante. In einzelnen Fällen, z. B. bei Magnesiumsulfat, Phosphorsäure, Schwefelsäure, mufs bei höheren Konzentrationen auf die Existenz von Doppelmolekülen oder von stufenweiser Dissociation oder auf beides geschlossen werden. (Transact. of the Nova Scotian Inst. of Sc. **10**. 212—34. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

J. Drugman und **W. Ramsay**, *Die spezifischen Gewichte der Halogene, sowie des Sauerstoffs und Stickstoffs bei ihren Siedepunkten.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 172. — C. **1900**. II. 1145.) POSNER.

A. Nabl, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate.* Bei Verss., Natriumthiosulfat durch H_2O_2 zu Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4$ (BERNTHSEN, BAZLEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 126; C. **1900**. I. 393) zu oxydieren, ergab sich, dafs die Rk. unter B. von Natriumsulfat und -sulfit im Sinne der Gleichung:

$$2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + S_2H \cdot OH$$

Digitized by Google

verläuft. Die Verb. $S_2H \cdot OH$, deren Formel allerdings durch Analysen noch nicht gesichert ist, besitzt basische Eigenschaften; sie ist mit Dampf nicht flüchtig; ihre Lagg. fällen aus Silber- und Kupfersalzen die Oxyde, aus Eisenchlorid und Uranacetat die Hydroxyde, aus Zinnchlorid Schwefelzinn; FEHLING'sche Lsg. wird beim Kochen langsam reduziert. Charakteristisch und für die Abscheidung der schwefelhaltigen Base anscheinend am besten geeignet, ist das mit Sublimat entstehende Merkuromerkurichloriddoppelsalz; zerlegt man dasselbe mit H_2S, engt ein und vermischt mit A. + verd. Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat der Base in wolligen Nadeln ab. Als dieses Salz mit Bariumcarbonat zerlegt wurde, entstand eine grün fluoreszierende Lsg. von stark alkal. Rk., die beim Einengen bisher nur wenig der neuen Verb. ergab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3093—95. 12/11. [13/8.]. III. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

H. Pélabon, *Einwirkung von Wasserstoff auf die Arsensulfide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 801—11. 5/11. — C. **1900**. II. 709.) HESSE.

A. Bach, *Über höhere Wasserstoffsuperoxyde.* ARMSTRONG (Proceedings Chem. Soc. August **1900**; C. **1900**. II. 162), sowie BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2491; C. **1900**. II. 941) sehen die vom Vf. früher veröffentlichten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1506; C. **1900**. II. 13) Verss. nicht als beweisend für die Existenz höherer Hydroperoxyde (nach BAEYER's Nomenklatur, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2479; C. **1900**. II. 939) an. Der von ARMSTRONG bezüglich der Hydroperoxydlsgg. aus Na_2O_2 und K_2O_4 gemachte Einwand ist hinfällig, da bei Kontrollverss. mit Normalschwefelsäure verd. Hydroperoxydlsgg. stets weniger als die theoretisch geforderte Menge Sauerstoff lieferten. Der den Versuch mit der (aus Hydroperoxyd und konz. H_2SO_4 dargestellten) CARO'schen S. betreffende, sowohl von ARMSTRONG, als auch von BAEYER und VILLIGER erhobene Einwand trifft ebenfalls nicht zu, denn auch CARO'sche S. reduziert $KMnO_4$, und zwar verhält sie sich dagegen verschieden, je nachdem sie verd. oder unverd. ist; BAEYER und VILLIGER arbeiteten stets mit verd., Vf. dagegen mit unverd. CARO'scher S.

Wird die aus Persulfat und konz. H_2SO_4 dargestellte unverd. CARO'sche S. mit $KMnO_4$-Lsg. versetzt, so wird diese sehr energisch reduziert; ebenso rasch wird auch trocknes $KMnO_4$ unter O-Entw. reduziert, so daſs man die CARO'sche S. bequem mit Permangansäureanhydrid ($KMnO_4$ + konz. H_2SO_4) titrieren kann. Da in diesem Falle Hydrolyse ausgeschlossen ist, so muſs die Reduktion des Permangansäureanhydrids durch die CARO'sche S. selbst bewirkt sein. Mißt man den bei diesen Titrationen entwickelten O, so ergiebt sich, daſs die ganze im angewendeten Persulfat vorhanden gewesene aktive O-Menge erhalten wird. Da unverd. CARO'sche S. bei gewöhnlicher Temperatur weder durch $MnSO_4$, noch die nach der Titration bleibende Fl. zers. wird, so kann der beim Titrieren mit Permangansäureanhydrid gefundene O-Überschuſs nur von der Zers. einer höheren Persäure, $(HO_3S \cdot O \cdot O \cdot SO_3H)_2$, herrühren, die ein aktives O-Atom enthält und bei der Zers. mit Permangansäureanhydrid das Zweifache des theoretischen O-Volums liefert. Beim Arbeiten mit H_2SO_4 + H_2O erfolgt partielle Hydrolyse unter H_2SO_4-Abspaltung und B. von *Trisulfotripersäure*, $(HO_3S \cdot O \cdot OH)_3$, der unverd. CARO'schen S., die bei starker Verdünnung in einfache Moleküle der *Sulfomonopersäure*, $HO_3S \cdot O \cdot OH$, zerfällt, welche mit $KMnO_4$ träge reagiert und durch Katalysatoren zers. wird.

Daſs die unverd. CARO'sche S. drei miteinander verkettete O-Atome oder einen O-Drehring enthält, ergiebt sich u. a. auch aus einer Beobachtung BAMBERGER's, daſs verd. und mit K_2CO_3 neutralisierte CARO'sche S. beim Erwärmen mit einem Katalysator Ozon liefert.

Vf. glaubt daher, daſs seine Ansicht über die CARO'sche S. ebenso berechtigt

Digitized by Google

ist, wie die BAEYER-VILLIGER'sche; nur gilt seine für das unverd. Prod., während die von BAEYER u. VILLIGER festgestellten Thatsachen sich auf die verd. CARO'sche S. beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3111—18. 12/11. [29/10.] Genf. Privatlaboratorium.) HELLE.

H. M. Dawson und **J. MacCrae**, *Über die Natur der Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. I. Teil.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 172—73. — C. **1900**. II. 1146.) POSNER.

Richard Jos. Meyer und **E. Marckwald**, *Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand.* Für die vorliegende Arbeit, deren Wert in erster Linie in der Angabe genauer experimenteller Einzelheiten und der Feststellung eines ohne besondere Schwierigkeit praktisch durchführbaren analytischen Verf. zu liegen scheint, diente das *„Cerium oxalicum oxydul. pur."* von MERCK (Preis Mark 3,30 pro kg) als Ausgangsmaterial. Das krystallin., ganz schwach rosa gefärbte Pulver bildet den Rückstand von der Verarbeitung des Monazitsandes auf Thorium; es erwies sich als frei von Thorium u. enthielt lufttrocken 25% H_2O (= 10 Mol.). Die *Wasserbestimmung* mufste durch Verbrennen mit Kupferoxyd auf direktem Wege geschehen, da bei 100 bis 120° nur etwa der dritte Teil des W. fortging u. bei höherer Temperatur sich auch Oxalsäure verflüchtigte. — Zur *Überführung der Oxalate in d. Nitrate* kocht man, wenn eine gleichzeitige Herausschaffung der Oxalsäure und des Cers erstrebt wird, das Oxalatgemisch mit Kalilauge unter Zusatz von H_2O_2. Die Erden fallen dann als gelber krystallin. Nd. aus, der das Cer in Form eines Gemisches von Cerihydroxyd mit höheren Oxyden (CeO_2?) enthält, sich leicht absaugen und auswaschen läfst u., bei 120° gut getrocknet, von konz. Salpetersäure ohne Schwierigkeit gel. wird. Handelt es sich nur um die Herst. einer Lsg., welche das Cer in vierwertigem Zustand enthält, so trägt man die Oxalate langsam in die doppelte Gewichtsmenge Salpetersäure der D. 1,4 ein und erhitzt, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure, zum Sieden, bis die Gasentw. beendet ist. Hierbei bilden sich zunächst *Oxalonitrate der seltenen Erden*, welche, falls nicht genügend lange erhitzt wurde, in Blättchen auskrystallisieren. Die Beständigkeit dieser Oxalonitrate gegen Salpetersäure nimmt mit der Basicität der Erden zu, so dafs das Lanthanoxalat am schwersten zerlegt wird. — Die Nitratlsg. wird mit Ammoniumnitrat (80 g pro 100 g Oxalatgemisch) versetzt, worauf nach dem Einengen der Fl. auf $^2/_3$ ihres Volums die wl. Ammoniumnitratdoppelsalze fast quantitativ auskrystallisieren. — Zur *Trennung und Reindarstellung des Cers* empfehlen die Vff. die Ammoniumpersulfatmethode von WITT u. THEEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1315; C. **1900**. I. 1260); allerdings ist es ihnen nicht gelungen, den Nd. durch Auswaschen völlig lanthan- und didymfrei zu erhalten. Sie pulverten deshalb das bei 120° getrocknete, aus basischem Cerisulfat, Gips, sowie geringen Mengen von Lanthan- u. Didymsalzen bestehende Gemisch u. lösten es in der zehnfachen Gewichtsmenge h., ausgekochter Salpetersäure der D. 1,4. Die dunkelrote Fl. wurde dann mit der $1^1/_2$-fachen Menge Ammoniumnitrat, gel. in wenig W., vermischt, worauf alsbald die Krystallisation des Doppelsalzes begann, aus der eingedampften Mutterlauge wurde noch eine zweite Quantität des Salzes gewonnen, so dafs die Gesamtausbeute 260 g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ aus 400 g Rohoxalatgemisch erreichte. Zur völligen Reinigung wird das Ceriammoniumnitrat in Salpetersäure der D. 1,4 gel. und die Fl. so weit eingedampft, dafs schon in der Wärme eine reichliche Krystallisation eintritt. Das durch Verglühen des Doppelsalzes gewonnene Cerdioxyd besafs immer einen schwach gelblichen Ton; die Glühprobe wird am besten auf einem Tiegeldeckel aus Porzellan vorgenommen, da Platin vom CeO_2 stark angegriffen wird u. das Oxyd färbt. — Die *Abscheidung der Yttererden* gelingt am schnellsten, wenn man das Filtrat von der Certrennung

Digitized by Google

in einer grofsen Schale zum Sieden erhitzt, nach Entfernung der Flammen einen starken Wasserdampfstrom einleitet und fein gepulvertes Kaliumsulfat (Verf. von MUTHMANN und RÖLIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1721; C. **98**. II. 408) einträgt, bis eine Probe des Filtrats in 10 ccm dicker Schicht bei der spektroskopischen Prüfung die Didymlinien nur noch schwach erkennen läfst. Verbraucht werden hierzu etwa 125 g Kaliumsulfat auf 400 g Rohoxalatgemisch. Nach dem Abgiefsen der noch h. Fl. von dem rosa gefärbten krystallin. Nd. wird letzterer abgesaugt und mit k. kaliumsulfathaltigem W. gewaschen. Ausbeute 210 g an getrocknetem Doppelsulfat. Zur *Überführung der Kaliumdoppelsulfate von Didym und Lanthan in Nitrate* kocht man den Nd. kurze Zeit mit der fünffachen Gewichtsmenge konz. Salpetersäure und trägt dann Gelöstes und Ungelöstes in sd. W. (1500 g auf 100 g Doppelsulfat) ein. Die entstehende Lsg. wird mit Ammoniumoxalat (ca. 75 g auf 100 g Doppelsulfat) versetzt und mit konz. Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedenen Oxalate werden scharf abgesaugt, in die $1^1/_2$-fache Menge konz. Salpetersäure eingetragen und unter Zusatz von rauchender Salpetersäure gekocht, bis die Gasentw. aufhört. Der nach dem Verdampfen der Fl. hinterbleibende Sirup wird in h. W. aufgenommen u. die Lsg. auf 1 l verd. — Die *Trennung von Didym und Lanthan* vollzogen die Vff. nach MUTHMANN und RÖLIG (l. c.) durch fraktionierte Fällung mit Magnesia, und zwar wurde das fein gesiebte Oxyd in die sd., annähernd neutrale u. durch einen Rührer in ständiger Bewegung erhaltene Lsg. so lange eingetragen, bis die über dem Didymnd. stehende Fl. in 10 cm dicker Schicht keine Absorptionslinien mehr erkennen liefs. Der durch geringe Mengen Lanthanoxyd und Magnesia verunreinigte Nd. wurde in möglichst wenig verd. Salpetersäure gel. und die Fällung mit MgO noch zweimal wiederholt, wobei jedoch nur so viel Magnesia zugesetzt wurde, dafs die Absorptionsstreifen von gröfster Intensität noch eben sichtbar blieben. Die so erhaltenen Didymoxyde erwiesen sich als lanthanfrei; um sie von MgO zu befreien, wurden sie in Salzsäure gel., mit Oxalsäure vermischt u. durch Ammoniak gefällt. Nach Wiederholung dieser Operation enthielt das Prod. nur noch äufserst geringe Mengen von Verunreinigungen (Samarium oder, wahrscheinlicher, Yttererden). — Aus dem Filtrat vom Didym wurde das *Lanthan* nach MUTHMANN u. RÖLIG mittels Chlorammonium und Ammoniumoxalat gefällt. Ausbeute 75 g aus 400 g Ausgangsmaterial. — Das untersuchte „Cerium oxalicum oxydul. pur.", das die Bezeichnung „purum" allerdings nicht rechtfertigt, bestand mithin aus:

Wasser	25,0%	Lanthanoxalat	14,0%
Ceroxalat, wasserfrei	32,5%	Yttererden und Verlust	7,0%
Didymoxalat	21,5%		100,0%

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3003—13. 12/11. [24/10.] Wiss.-chem. Lab. Berlin.) STELZNER.

Fonzes-Diacon, *Über die Eisenselenide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 811 bis 814. 5/11. — C. **1900**. II. 239.) HESSE.

K. A. Hofmann u. **E. Strauſs**, *Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden.* Aus Uranpecherz, Uranglimmer, Bröggerit, Cleveït und Samarskit isolierten die Vff. nach genau beschriebenen Methoden *radioaktive Bleisalze*, die nach qualitativen und quantitativen Verss. chemisch rein waren. Als das Chlorid jedoch mehrmals aus W. umkrystallisiert wurde, konzentrierte sich die Wirksamkeit auf die in der Mutterlauge verbleibenden Anteile. Ebenso hinterliefs das Sulfat beim Behandeln mit basisch-weinsaurem Ammonium einen Rückstand von stark erhöhter Wirksamkeit. — *Radioaktives Wismut* fanden die Vff. — allerdings nur in Spuren — im Uranpecherz, Uranglimmer und Samarskit auf. — Die *radioaktiven seltenen Erden* schieden sie aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit ab. Um eine Beimengung von Uran und Thor

Digitized by Google

auszuschliefsen, lösten sie den in Ammoniumcarbonat unl. Teil des H_2S-Nd. in Salzsäure, fällten mit Oxalsäure, nahmen den Nd. in Salzsäure auf, fällten die Chloridlsg. wiederholt mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, rauchten mit Schwefelsäure ab, lösten die Sulfate in h. W. und fällten schliefslich mit überschüssigem Ammoniumoxalat die Erden der Cer- und Yttriagruppe. Die gewonnenen Oxalate waren radioaktiv; sie wurden in ihrer Wirksamkeit jedoch von den Oxyden weit übertroffen. — Das *Uranoxyduloxyd* aus Bröggerit, Cleveït, Pechblende, Uranglimmer, Samarskit und Euxenit war radioaktiv, ebenso die *Thorerde* aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit. Dagegen zeigte die Thorerde aus Euxenit auffallenderweise keinen Einfluſs auf die photographische Platte. — In Bestätigung der Versa. von CROOKES (S. 364) fanden die Vff. beim Umkrystallisieren von aktivem Uranoxalat in den leichter l. Fraktionen inaktives Uran. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3126—31. 12/11. [1/11.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Organische Chemie.

A. Collet, *Über einige Jodderivate des Methylphenylketons* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 312; C. **99**. I. 558). Durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. der betreffenden Chlor-, bezw. Bromketone mit überschüssigem KJ auf 60—70° werden die folgenden Jodderivate dargestellt. Durch 1—2-maliges Umkrystallisieren aus sd. A. werden sie rein erhalten. Ihre Konstitution wurde durch Oxydation mit $KMnO_4$ festgestellt. *Jodmethyl-p-chlorphenylketon*, $(CH_2J\cdot CO)^1C_6H_4Cl^4$, aus Chlormethyl-p-chlorphenylketon und KJ dargestellt, farblose Nadeln, F. 75,5°, geben bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Chlorbenzoësäure, F. 235°. — *Jodmethyl-p-bromphenylketon*, $(CH_2J\cdot CO)^1C_6H_4Br^4$, weifse Nadeln, F. 90°. — *Dijodmethylphenylketon*, $CHJ_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus Dichlormethylphenylketon und KJ dargestellt, braunes Öl, Kp. 200° unter Zers., unl. in W., mischbar mit A., Ä., CS_2, Bzl. — *Dijodmethyl-p-chlorphenylketon*, $(CHJ_2\cdot CO)^1C_6H_4Cl^4$, farblose Krystalle, F. 111—112°. — *Dijodmethyl-p-bromphenylketon*, $(CHJ_2\cdot CO)^1C_6H_4Br^4$, farblose Krystalle, F. 119—120°. — *Trijodmethylphenylketon*, $CJ_3\cdot CO\cdot C_6H_5$, braunes Öl, zers. beim Destillieren, unl. in W., mischbar mit A., Ä., Bzl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 829—32. 5/11.) HESSE.

Ch. Moureu u. **R. Delange**, *Über zwei Ketone mit Acetylenbindung, das Acetylönanthyliden und das Benzoylönanthyliden.* Durch Behandeln von Önanthylidendichlorid, $CH_3(CH_2)_5\cdot CHCl_2$, mit KOH nach der Methode von DESGREZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 83) wurde das *Önanthyliden*, $CH_3(CH_2)_4C{\equiv}CH$, dargestellt. Bei Einwirkung von Na wird das Na-Salz desselben von der Formel $CH_3(CH_2)_4C{\equiv}CNa$ erhalten, welches, mit Acetylchlorid behandelt, *Acetylönanthyliden*, $CH_3(CH_2)_4C{\equiv}C\cdot CO\cdot CH_3$, liefert, stechend riechende Fl., Kp_{12}. 91—95°, D^0. 0,8819, n_D^{24}. 1,4453, erstarrt nicht bei —23°. Die Konstitution dieses Ketons ergiebt sich daraus, daſs bei längerer Einw. von verd. H_2SO_4 W. addiert wird unter B. eines β-Diketons: *Acetylcaproylmethan*, $C_9H_{16}O_2 = CH_3(CH_2)_4CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, farblose, schwach, aber haftend riechende Fl., F. —18°, Kp_{22}. 105—107°, D^0. 0,9378, giebt ein in Chlf. l. blaues Cu-Salz und, in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ behandelt, eine rote Färbung. — Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Önanthylidennatrium wird *Benzoylönanthyliden*, $CH_3(CH_2)_4C{\equiv}C\cdot CO\cdot C_6H_5$, erhalten, F. —5°, Kp_{10}. 177—179°, welches beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 das β-Diketon: *Benzoylcaproylmethan*, $CH_3(CH_2)_4CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, Kp_{16}. 185—186°, liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 710 bis 712. [29/10.*].) HESSE.

P. W. Dootson, *Kondensation von Acetondicarbonsäuremethylester. Konstitution der Orcintricarbonsäureester.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 170. — C. **1900**. II. 963.) POSNER.

Digitized by Google

S. Ruhemann und **H. E. Stapleton**, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. Synthese des Benzo-γ-pyrons.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 168. — C. **1900**. II. 964.) POSNER.

Paul Rabe, *Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen.* 1. Abhandlung. *Über stereo- und desmotropisomere Benzylidenbisacetessigester.* An der Hand der wichtigsten Arbeiten legt Vf. dar, wie sich allmählich die Frage nach dem Wesen der Tautomerieerscheinungen vertieft hat, und wie man schliefslich, wenigstens auf dem beschränkten Gebiete der Keto-Enol-Tautomerie zu ziemlich klarem Einblicke gekommen ist. Die wesentlichen Ergebnisse aller dieser Arbeiten lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

Strukturisomere, die sich nur durch die Stellung eines H-Atoms im Molekül unterscheiden, nennt man *Desmotropisomere.*

Solche Fälle von Desmotropie sind bisher verhältnismäfsig wenig beobachtet worden. In den meisten Fällen sind die Desmotropisomeren nur in Form von Derivaten erhalten worden, während von den Muttersubstanzen nur eine bekannt geworden ist. Solche Substanzen nennt man *Tautomere.* Man versteht also unter *Tautomerie* zur Zeit lediglich das Fehlen einer gewissen Art von Strukturisomerie (Desmotropie).

Es ist zu unterscheiden zwischen *virtueller* und *funktioneller Tautomerie.* Virtuelle Tautomerie liegt vor, wenn die geforderten Isomeren in ihrem chemischen Charakter gleich sind, wie z. B. bei den Amidinen:

$$R'\cdot C\lessdot^{NR''}_{NHR'''} \qquad \text{und} \qquad R'\cdot C\lessdot^{NHR''}_{NR'''};$$

im anderen Falle liegt funktionelle Tautomerie vor, z. B. bei $CH_3\cdot CO\cdot CH_3$ und $CH_3\cdot C(OH):CH_2$.

Solche Fälle, bei denen nur eine Substanz für drei desmotrope Formen bekannt ist, können nach einem Vorschlage KNORR's als Fälle von Doppeltautomerie bezeichnet werden; ein solches Beispiel ist das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Desmotropisomere sind durch die Neigung zu einseitigen oder wechselseitigen Umlagerungen charakterisiert. Sie sind deshalb in der Regel im flüssigen Zustande oder in Lagg. nicht haltbar. Beim Schmelzen oder Auflösen eines der beiden Desmotropisomeren erhält man im allgemeinen im Gleichgewicht sich befindende Gemische der beiden beständig in wechselseitiger Umlagerung begriffenen Isomeren. Solche im Gleichgewicht sich befindende Gemische werden als *allelotrope Gemische* bezeichnet.

Bezüglich des Mengenverhältnisses der Isomeren im Gleichgewichte, das natürlich von ihren Umwandlungsgeschwindigkeiten abhängig ist, lassen sich die verschiedensten Abstufungen beobachten. Sehr häufig tritt die Menge des einen Isomeren so zurück, dafs dieses sich dem Nachweise entzieht. Solche Grenzfälle werden als *Pseudomeriefälle* bezeichnet.

Einseitige Umwandlungen von Desmotropisomeren werden nach KNORR's Ansicht aufserdem sehr häufig durch Gleichgewichtsstörungen (Ausscheidung wl. und hochschm. Formen) veranlafst.

Flüssige tautomere (gasförmige sind nicht bekannt; für Dämpfe dürfte voraussichtlich das Gleiche gelten wie für flüssige und gel. tautomere) Substanzen, wie der Acetessigester, die Blausäure etc. wird man in der Regel, abgesehen von den geschilderten Grenzfällen, als allelotrope Gemische anzusehen haben.

Den festen tautomeren Substanzen kommt eine bestimmte Struktur zu, entgegen der Annahme von LAAR. Ihre Konstitution kann nicht sicher durch chemische Umsetzungen, wohl aber durch den Vergleich mit desmotropen Isomerenpaaren oder

Digitized by Google

den Vergleich mit den aus ihnen erhaltenen Salzen ermittelt werden, wobei auch physikalische Methoden wertvolle Dienste leisten.

Das Tautomerieproblem ist also in seinen wesentlichen Zügen aufgeklärt; experimentell bleibt aber noch zu ermitteln, von welchen Bedingungen die gröfsere oder geringere Beständigkeit der desmotropen Formen einer tautomeren Substanz abhängig ist.

Um den Einfluſs substituierender Gruppen in ähnlich konstituierten Verbb. kennen zu lernen, hat Vf. den Benzylidenbisacetessigester eingehend studiert, um ihn demnächst mit anderen substituierten Methylenbisacetessigestern zu vergleichen.

Der Benzylidenbisacetessigester (I.) gehört als Derivat des Acetessigesters zu den tautomeren Verbb. Es sind also aufser dieser Doppelketoform als desmotrope Formen ein Halbenol, Benzylidenacetessigesteroxycrotonsäureester (II.), und ein Doppelenol, Benzylidenbisoxycrotonsäureester (III.), denkbar. Zu dieser Strukturisomerie kommen

I. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ (dimer)

II. $CH_3 \cdot C(OH) : C(CH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ (dimer)

III. $CH_3 \cdot C(OH) : C(CH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH) : C \cdot COOC_2H_5$

aufserdem beide Arten der Stereoisomerie hinzu, so daſs die Theorie 22 isomere Benzylidenbisacetessigester — 5 Doppelketoester, 12 Halbenol- und 5 Doppelenolester — vorhersehen läſst; es ist aber von vornherein zu erwarten, daſs von diesen 22 Isomeren im günstigsten Falle nur 10 isoliert werden können, nämlich die optisch inaktiven (4) und die racemischen (6) Formen, denn mit den z. Z. bekannten Spaltungsmethoden dürfte eine Zerlegung der racemischen Formen in ihre aktiven Komponenten schwerlich gelingen.

Der Benzylidenbisacetessigester kann durch Addition von Acetessigester an Benzylidenacetessigester erhalten werden:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5 .$$

Nimmt man an, daſs bei dieser Addition keine Umlagerungen stattfinden, so ergeben sich zwischen den beiden geometrisch isomeren Formen des Benzylidenacetessigesters einerseits und den drei Doppelketobenzylidenbisacetessigestern andererseits bestimmte genetische Beziehungen: aus jedem der beiden geometrisch isomeren Benzylidenacetessigestern kann eine von den beiden inaktiven, nicht spaltbaren Formen und die racemische Form des Doppelketobenzylidenbisacetessigesters hervorgehen. Durch Enolisierung dieser Doppelketoester können weiter die vier racemischen Halbenol- und die drei inaktiven Doppelenolformen abgeleitet werden.

Bei der Darst. des *Benzylidenbisacetessigesters* nach den beiden von KNOEVENAGEL beschriebenen Verff. 1. aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Acetessigester unter Anwendung von Piperidin als Kondensationsmittel (LIEBIG's Ann. **281**. 75; C. **94**. II. 659; Ber. Dtsch. chem Ges. **31**. 730. Fuſsnote 4) sowie 2. durch Addition von Acetessigester an Benzylidenacetessigester (LIEBIG's Ann. **281**. 76) mit Hilfe primärer oder sekundärer Amine (oder, wie Vf. fand, mit gleichem Erfolge von Na-Äthylat) entsteht nicht nur ein Ester, wie KNOEVENAGEL angegeben hat, sondern aus dem Reaktionsprod. können drei verschiedene, im Folgenden als β_1, β_2 und β_3 bezeichnete Ester isoliert werden. Die von R. SCHIFF in seiner Abhandlung: „Über die isomeren Formen des Benzalbisacetessigesters“ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 332; C. **99**. I. 734) beschriebenen, mit dem bekannten Ester vom F. 150° isomeren Benzylidenbisacetessigester sind nach des Vf.'s Unterss. lediglich Gemische der Isomeren gewesen.

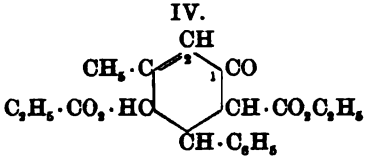
Digitized by Google

β_1, das Hauptprod. der Rk., ist der schon von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2579) beschriebene Ester; er krystallisiert aus A. in feinen Nadeln vom F. 149—150°.

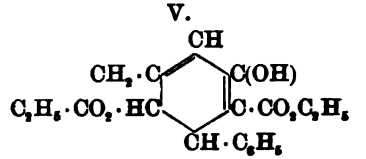
β_2 krystallisiert aus A. in Rhomben vom F. 154°; er wird in untergeordneter Menge neben β_1 gebildet.

β_3 endlich krystallisiert aus verd. A. in prismatischen Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 90—93° schmelzen. Der wasserfreie Ester schm. bei 107—108°. β_3 findet sich im Gemenge der Isomeren nur in ganz untergeordneter Menge. β_1 ist swl. in A., ihm steht β_2 im Löslichkeitsverhältnis sehr nahe, weitaus leichter l. als β_1 und β_2 ist β_3. Der Unterschied in der Krystallform und die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse gestatten die Trennung der Isomeren. Diese geben mit alkoholischem $FeCl_3$ direkt keine Färbung und sind zweifelsohne als Doppelketoester aufzufassen. Alle drei β Ester besitzen gleiche prozentische Zus. und das der Formel $C_{19}H_{24}O_6$ entsprechende Mol.-Gew.; daſs ihnen auch die gleiche Struktur zukommt, läſst sich durch die Überführung in das feste cyklische Hexenonderivat, KNOEVENAGEL's 3-Methyl-5-phenyl-Δ_2-keto-R-hexen-4,6-dicarbonsäureester (IV.) (LIEBIG's Ann. **281**. 77; C. **94**. II. 662), beweisen.

IV.



V.



Dieses Hexenonderivat besitzt drei asymmetrische C-Atome; es ist daher vorauszusehen, daſs aus den drei isomeren β-Benzylidenbisacetessigestern durch intramolekulare Wasserabspaltung nicht ein und dieselbe Verb. entsteht, und in der That erhält man aus β_1 wie β_2 ein Gemisch von Rhomben und Nadeln, das bei etwa 86° schm., während β_3 ein niedriger schmelzendes Gemenge von Nadeln und prismatischen Krystallen liefert. Diese aus den β-Benzylidenbisacetessigestern gewonnenen Körper der Formel $C_{19}H_{22}O_5$ sind zweifellos Ketoformen, lassen sich aber leicht in Enole (V.) überführen, die durch eine blaue $FeCl_3$-Rk. ausgezeichnet sind. Diese cyklischen Keto- und Enolformen beabsichtigt Vf. noch eingehender zu untersuchen.

Die drei β-Ester lassen sich nach Methoden, die sich auf die von KNORR bei der Unters. der isomeren Diacylbernsteinsäureester gemachten Erfahrungen gründen (LIEBIG's Ann. **293**. 70; **306**. 332; C. **96**. II. 1017; **99**. II. 26), in Ketoenolformen überführen, die mit alkoh. $FeCl_3$-Lsg. rotviolette Farbenrk. liefern. Von den so erhaltenen Halbenolen, von denen jedem β ein besonderes α entspricht, reagieren α_1 und α_3 in wss.-alkoh. Lsgg. neutral auf Lackmus, die öligen α_2-Präparate dagegen schwach sauer, doch rührt diese saure Rk. von geringer Verunreinigung her.

α_1 (aus β_1) schm. bei 60° unter gleichzeitiger Ketisierung. Aus verd. A. krystallisiert es in prismatischen Nadeln vom F. 68—70°, die ein Mol. Krystallwasser enthalten. α_1 geht in geschmolzenem Zustande ziemlich rasch in den β_1-Ester über und zeigt deshalb doppelten Schmelzpunkt.

α_2 (aus β_2) wird als zähflüssiges Öl erhalten, das allmählich unter Rückbildung von β_2 erstarrt.

α_3 (aus β_3) schm. bei 65—67° (doch wird dieser F., da das Enol noch nicht eingehend untersucht werden konnte, nur unter Vorbehalt gegeben). Im geschm. Zustande lagert es sich sehr langsam in β_3 um.

Auffallend ist, daſs der α_1-Ester gleich dem β_3-Ester aus verd. A. mit Krystallwasser krystallisiert; da er aber beim Lösen in Chlf., Bzl. oder Lg. sein Krystall

Digitized by Google

wasser abgiebt, so erscheint die Annahme, daſs das W. chemisch gebunden sei, ausgeschlossen.

Jedes der drei Enole wird also durch Ketisierung quantitativ in die β-Verb., aus der es dargestellt worden ist, zurückverwandelt. Auſser diesen Beziehungen:

$$\beta_1 \rightleftarrows \alpha_1, \qquad \beta_2 \rightleftarrows \alpha_2, \qquad \beta_3 \rightleftarrows \alpha_3$$

konnten trotz vieler Bemühungen andere Umwandlungen, wie die Überführung der β-Benzylidenbisacetessigester in einander, nicht bewirkt werden. Diese Thatsache erscheint sehr auffallend und ist mit der Theorie schwer in Einklang zu bringen. Vf. sieht daher von einer weiteren Erörterung dieser merkwürdigen Verhältnisse einstweilen ab und beschränkt sich auf die Mitteilung der aufgefundenen Thatsachen.

Möglich erscheint es, durch ein genaueres Studium der Addition von Acetessigester an Benzylidenacetessigester Anhaltspunkte für die Konfiguration einzelner Benzylidenbisacetessigester zu gewinnen. Der *Benzylidenacetessigester* wird durch Kondensation gleicher Moleküle Benzaldehyd und Acetessigester — nach den Angaben von CLAISEN (LIEBIG's Ann. **218**. 177) unter Anwendung gasförmiger HCl, nach der Vorschrift von KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 172; C. **96**. I. 542) mit Hilfe von Piperidin — erhalten. Er krystallisiert aus A. und Ä. in schön ausgebildeten Rhomben vom F. 58—59° (CLAISEN giebt 59—60°, KNOEVENAGEL 60—61° an) und ist zweifellos eine einheitliche Verb., wenigstens sind die Bemühungen des Vf.'s, den zweiten von der Theorie geforderten Benzylidenacetessigester zu gewinnen, bis jetzt vergeblich gewesen, und ebensowenig ist es ihm gelungen, den bekannten Ester in sein Isomeres umzulagern.

Der durch Krystallisation gereinigte Benzylidenacetessigester liefert bei der Überführung in Benzylidenbisacetessigester die drei β-Ester, während sich theoretisch bei dieser Rk. nur zwei isomere Doppelketobenzylidenbisacetessigester erwarten lassen. Infolge dieses merkwürdigen Ergebnisses lieſs sich auch kein Anhaltspunkt für die Konfiguration der drei β-Benzylidenbisacetessigester gewinnen.

Die Benzylidenbisacetessigester müssen, da sie zwei Mol. Acetessigester enthalten, der Theorie nach leicht in Dinatriumsalze überführbar sein. Nach den Ergebnissen zahlreicher Verss. des Vf.'s liefern aber β_1- und β_2-Benzylidenbisacetessigester nur Mononatriumsalze (vgl. dazu die Beobachtungen VORLÄNDER's bei den Alkylidenbisdihydroresorcinen, LIEBIG's Ann. **309**. 349; C. **1900**. I. 127). Aus den Mononatriumsalzen werden die α-Benzylidenbisacetessigester gewonnen, diese sind demgemäſs als Halbenole anzusprechen. Doppelenolformen wurden bisher nicht aufgefunden.

Verss., das Verhalten der isomeren Benzylidenbisacetessigester im Schmelzflusse und in Lösungen zu ermitteln, sind auf Schwierigkeiten — Beschaffung des nötigen Materials; Neigung der Ester als 1,5-Diketone zum Übergang in cyklische Hexenonderivate — gestoſsen, so daſs sie noch nicht abgeschlossen werden konnten. Die bisher bei diesen Unterss. gewonnenen Resultate sind folgende:

Die Stabilitätsgrenzen (KNORR, LIEBIG's Ann. **306**. 334; C. **99**. II. 26) der isomeren Ester fallen mit der Schmelztemperatur zusammen. Sicher gilt dies wenigstens für die β-Ester und den α_1- und α_2-Ester; für den flüssigen α_3-Ester ist diese Annahme höchst wahrscheinlich, da er auch in der Kälte langsam unter Ausscheidung des festen β_3 ketisiert wird.

Im Schmelzflusse und in Lsgg. liefern die Benzylidenbisacetessigester allelotrope Gemische, und zwar liegt in diesen Gemischen nur ein Gemenge von einem β- mit dem dazu gehörigen α-Ester vor (dem eventuell noch das cyklische Kondensationsprod. beigemengt ist).

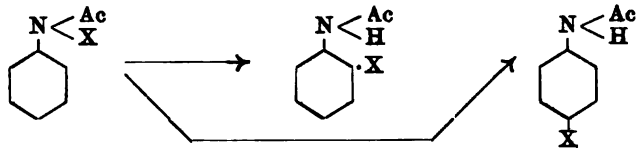
In alkoh. Lsgg. von β_1- und α_1-Ester überwiegt bei Zimmertemperatur nach

Digitized by Google

erreichtem Gleichgewichte der β_1-Ester. Basen beschleunigen die Herstellung des Gleichgewichts. (LIEBIG's Ann. **313**. 129—207. 8/11. [14/7.] Jena. Chem. Lab. der Universität.) HELLE.

Fréderic Reverdin u. **Pierre Crépieux**, *Über die Chlorierung von m-Acettoluid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 836—38. 5/11. — C. **1900**. II. 966.) HESSE.

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und **R. C. T. Evans**, *Über substituierte Stickstoffchloride und -bromide, welche sich vom o-, m- und p-Nitroacetanilid herleiten.* Die intramolekulare Umlagerung *N*-halogenierter Säureanilide, welche im Sinne des Schemas:



zu o- und p-halogenierten Aniliden führt (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3573; C. **1900**. I. 288), wird durch das Vorhandensein von Nitrogruppen im allgemeinen erschwert. Die Einw. des Eg. erfordert mehrere Wochen; die Umlagerung ist deshalb fast immer von einer beträchtlichen Hydrolyse begleitet. In einigen Fällen führte auch Erwärmen des Stickstoffchlorids unter angesäuertem W. zum Ziel. Erhitzen der Nitroverbb. mit Eg. im Rohr verbot sich durch den Eintritt von Zers. — *Acetylchloramino-2-nitrobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot COCH_3$, scheidet sich ab, wenn überschüssige Chlorkalklsg. zu einer Lsg. von o-Nitroacetanilid hinzugefügt wird; hellgelbe, kurze, vierseitige Prismen aus Chlf. + PAe.; F. 80°; in verd. Essigsäure erfolgt schnell Hydrolyse unter B. von o-Nitroacetanilid; 2—3stündiges Erwärmen mit angesäuertem W. ergab ein öliges Prod., aus welchem w. konz. Salzsäure *2-Nitro-4-chloranilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot NH_2$ (orange Nadeln; F. 116°) auszog; die Mutterlauge enthielt o-Nitranilin. — *Acetylbromamino-2-nitrobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot COCH_3$, wurde erhalten durch Schütteln einer Chlf.-Lsg. von o-Nitroacetanilid mit einer mit $KHCO_3$ versetzten Lsg. unterbromiger S.; gelbe vierseitige Prismen aus Chlf.-PAe.; F. 141°; gab durch Erwärmen mit angesäuertem W. 25—30% *2-Nitro-4-bromanilin* vom F. 110°. — *Acetylchloramino-3-nitrobenzol*, $C_8H_7O_3N_2Cl$. Gelbliche, abgeflachte Prismen; F. 102°; lieferte bei 2—3wöchigem Stehen mit Eg. ein Gemisch von *m-Nitroacetanilid*, *3-Nitro-4-chloracetanilid* (in vorherrschender Menge) und *3-Nitro-6-chloracetanilid*. — *Acetylbromamino-3-nitrobenzol*, $C_8H_7O_3N_2Br$. Gelbe, abgeflachte Prismen; F. 135—136°; wurde von Eg. innerhalb weniger Tage umgelagert; nach der Hydrolyse mittels Schwefelsäure trieb Wasserdampf kleine Mengen eines Gemisches von Anilinen über, während *3-Nitro-4-bromanilin* im Rückstand blieb. — *Acetylchloramino-4-nitrobenzol*, $C_8H_7O_3N_2Cl$. Gelbe Platten oder Prismen; F. 110—111°; in essigsaurer Lsg. entstanden 50% *2-Chlor-4-nitroacetanilid* vom F. 143° und reichliche Mengen von *p-Nitroacetanilid*. Beim Erwärmen mit verd. SS. wird die Hydrolyse zum Hauptvorgang; durch Kochen mit Sodalsg. bildet sich p-Nitroacetanilid und etwas *4,4'-Dinitroazobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Beim Lösen des Stickstoffchlorids in A. tritt sofort der Geruch nach Äthylhypochlorit auf, und scheiden sich Nadeln von p-Nitroacetanilid ab. — *Acetylchloramino-2-chlor-4-nitrobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot COCH_3$. Hellgelbe, abgeflachte, reguläre Prismen; F. 106°; liefs sich nicht in 2,6-Dichlor-4-nitroacetanilid umlagern. — *Acetylchloramino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NCl \cdot COCH_3$. Hellgelbe vierseitige Prismen aus Chlf. + PAe.; F. 103°. — *Acetylbromamino-4-nitrobenzol*, $NO_2C_6H_4 \cdot NBr \cdot COCH_3$. Gelbe Prismen; F. 148°; die Eg.-Lsg. zers. sich innerhalb weniger Tage unter Abgabe von Brom und

Digitized by Google

B. von p-Nitroacetanilid und *2-Brom-4-nitroacetanilid* vom F. 129°. — *Acetylbromamino-2-brom-4-nitrobenzol*, $C_8H_6O_3N_2Br_2$. Hellgelbe verwillingte Prismen; F. 151° unter Zers. — *Acetylbromamino-2,6-dibrom-4-nitrobenzol*, $C_8H_5O_3N_2Br_3$. Hellgelbe, unregelmäßige Prismen; F. 156° unter Zers.

Nitrierung des o- und p-Chloranilins. Durch Behandeln von *o-Chloracetanilid* mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure erhielten Beilstein und Kurbatow (Liebig's Ann. **182**. 98) als Hauptprod. 2-Chlor-5-nitroacetanilid und kleine Mengen *2-Chlor-4-nitroacetanilid*, $NO_2 \cdot C_6H_2Cl \cdot NH \cdot COCH_3$. Letzteres ist, wie die Vff. fanden, in guter Ausbeute und durch Umkrystallisation aus A. leicht rein zu erhalten, wenn man o-Chloracetanilid mit rauchender Salpetersäure (D. 1,52) bei 0° nitriert. — *o-Chloranilin* gab, nach Noelting u. Collin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 266) nitriert, ausschließlich *2-Chlor-5-nitroanilin*, das, aus Bzl. + Lg. umkrystallisiert, bei 117° schm. — Behandelt man *p-Chloracetanilid* mit rauchender Salpetersäure, so entsteht *2-Nitro-4-chloracetanilid*, $C_8H_7O_3N_2Cl$; gelbe Nadeln aus A.; F. 104°; ll. in h. kons. Kali unter Verseifung zu bei 116° schm. 2-Nitro-4-chloranilin. — Das aus *p-Chloranilin* nach Noelting und Collin erhältliche *3-Nitro-4-chloracetanilid*, $C_8H_7O_3N_2Cl$ (vgl. Claus, Stiebel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1379; C. **87**. 755) kann durch Extrahieren des Prod. mit Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus W. leicht gereinigt werden; gelbe, abgeflachte, oft 5—6 cm lange Prismen; F. 103°. — *Acetyleerbindung*. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 145°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3057—62. 12/11. [26/10.] Chem. Lab. d. St. Bartholomews Hospital and College. London.) Stelzner.

Francis Edward Matthews, *Hexachloride von Benzonitril, Benzamid und Benzoësäure*. Mischt man Benzonitril mit W. und sättigt mit Chlor, läßt am Licht stehen, bis die gelbe Farbe des Chlors verschwindet, wiederholt den Prozeß vier- oder fünfmal und destilliert mit Dampf, bis alles Benzonitril übergegangen ist, so erhält man im Rückstand ein dickes Öl. Dasselbe wird nach wiederholter Reinigung aus Eg. in farblosen Krystallen vom F. 157° erhalten u. ist *Benzonitrilhexachlorid*, $C_6H_5Cl_6 \cdot CN$. Es wird ziemlich schwer hydrolysiert und geht beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf 170—180° in *Benzamidhexachlorid* über. Krystalle aus Eg. F. 187—188°. Behandelt man letzteres mit rauchender Salpetersäure, so tritt folgende Umsetzung ein:

$$C_6H_5Cl_6 \cdot CONH_2 + HNO_2 = C_6H_5Cl_6 \cdot COOH + N_2O + H_2O.$$

Es entsteht *Benzoësäurehexachlorid*. Dieses liefert beim Kochen mit W. *Monochlorbenzoltetrachlorid*:

$$C_6H_5Cl_6 \cdot COOH = C_6H_5Cl_5 + HCl + CO_2.$$

(Proceedings Chem. Soc. **16**. 175—76.) Posner.

W. Manthey, *Über die Kondensation der α-Bromalloximmtsäure*. Um seine Ansicht, daß die bei der Einw. konz. Schwefelsäure auf α-Bromallozimmtsäure entstehende u. von Leuckart (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 17) $C_{17}H_{13}O_2Br_3$ formulierte Verb. Bromtruxon, $(C_9H_8OBr)_x$ ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2475; C. **99**. II. 768), noch sicherer zu begründen, reduzierte der Vf. die Substanz mit Zinkstaub und Eg. unter Zusatz von etwas Platinchlorid. Bei dieser Rk. erhielt Leuckart ein ll., bei 127° schm. Prod., dem er die Formel $C_{17}H_{14}O_2$ beilegte. Der Vf. hat jetzt nachgewiesen, daß hier *Dihydrotruxon*, $(C_9H_8O)_x$, vorliegt. Von nebenher entstandenem *Truxon*, $(C_9H_6O)_x$ (swl. Blättchen aus Cumol; F. 289°), ließ sich die Dihydroverb. durch A. leicht trennen. Nädelchen aus 50%ig. Essigsäure; F. 127°; l. in A., Eg., Bzl.; unl. in W., Lg.; Lsg. in konz. Schwefelsäure rosenrot; bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure in Eg. entstand Truxon. Die Bestimmung des Mol.-

Digitized by Google

Gew. ergab für das Dihydrotruxon Werte, die der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ entsprechen. Der Vf. schliefst hieraus, dafs auch das Truxon nicht, wie man bisher angenommen hat, trimolekular, sondern ebenfalls dimolekular im Sinne der Formel (I.) ist, was mit der B. der Substanz aus der dimolekularen α-Truxillsäure (II.) gut übereinstimmen würde. — Durch die Untersuchung der S. und ihrer Ester nach der Siedemethode ergab sich ferner, dafs auch die *„Triphenyltrimesinsäure"* (LANSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2478; C. **99**. II. 768) dimolekular ist und die Zus. $C_{18}H_{12}O_4$ besitzt. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Na-Salzes der S. bei verschiedenen Verdünnungen ergab eine Differenz von 21,07 zwischen v_{1024} und v_{32}, welche nach OSTWALD das Vorliegen einer zweibasischen S. anzeigt. Da die Säure ferner leicht ein Anhydrid u. mit Resorcin in alkal. Lsg. eine lebhaft fluoreszierende Verb. liefert, so dürfte die „Triphenyltrimesinsäure" in Wirklichkeit eine o-Dicarbonsäure, und zwar die *Diphenyltetrendicarbonsäure* (III.) sein. Der bei der Dest. der

I. $\begin{matrix} C_6H_4—CH—CH—CO \\ CO——CH—CH—C_6H_4 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5—CH—CH\cdot COOH \\ HOOC\cdot CH—CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}C\cdot COOH \\ C_6H_5\cdot C{=}C\cdot COOH \end{matrix}$

S. über Kalk entstehende KW-stoff erwies sich, den älteren Anschauungen gemäfs, bei der Molekulargewichtsbestimmung als $C_{24}H_{18}$, d. h. als *Triphenylbenzol*, $C_6H_3(C_6H_5)_3$, so dafs bei dieser Rk. gleichzeitig mit der CO_2-Abspaltung eine Polymerisation eintritt. — Die neuen Beobachtungen machen es des weiteren wahrscheinlich, dafs auch die bislang für trimolekular gehaltenen Körper *Truxen* und *„Tribenzoylenbenzol"* in Wirklichkeit dimolekular, also $(C_9H_5)_2$, bezw. $\left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>C\cdot\right]_2$ zu formulieren sind.

— Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—100° erlitt die *α-Chlorallozimmtsäure* eine der Bromverb. analoge Umwandlung; es entstand *Chlortruxon*, $(C_9H_6OCl)_2$; kubische Krystalle aus Xylol; F. 290° unter Zers.; äufserst wl. — Weder Chlor- noch Bromtruxon zeigen mit Malonester und Na-Äthylat die prächtigen Farbenerscheinungen, die bei den halogenierten Indonen zu beobachten sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3081—86. 12/11. [1/11.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die partielle Verwandlung der Phenyloxyakrylsäure in Phenylbrenztraubensäure.* Wie ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1402) nachgewiesen hat, isomerisiert sich das Phenyläthylenoxyd durch Erwärmen mit Schwefelsäure zum Phenylacetaldehyd; nach den Beobachtungen des Vf.'s läfst sich die analoge Umlagerung:

$$C_6H_5\cdot\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH—CH}\cdot COOH \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$$

partiell ausführen, wenn man das fein gepulverte Na-Salz der *Phenyläthylenoxydcarbonsäure* (sog. *Phenyloxyakrylsäure;* LIEBIG's Ann. **271**. 137; C. **92**. II. 651) in kleinen Portionen in h. konz. Salzsäure einträgt. Unter starker Entw. von CO_2 und Auftreten eines Geruches nach Phenylacetaldehyd entsteht eine Lsg., der man durch Ä. *Phenylbrenztraubensäure* entziehen kann. Die S. wurde durch ihre charakteristische grüne $FeCl_3$-Rk. und die Überführung in ihr bei 160—161° schm. Phenylhydrazon nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3001—2. 12/11. [13/8.] Strafsburg i. E.) STELZNER.

W. Carter u. W. Trevor Lawrence, *Derivate des α-Methyl-β-phenyloyanglutarsäureesters.* Läfst man Zimmtsäureäthylester und Natriumcyanessigester in alkoh. Lsg. auf einander einwirken und fügt dann zu dem Kondensationsprod. Jodmethyl, so besteht das erhaltene neutrale Gemisch aus etwa gleichen Mengen der beiden

Digitized by Google

stereoisomeren Formen des *α-Methyl-β-phenyl-α-cyanglutarsäureäthylesters*, $C(COO \cdot C_2H_5)(CH_3)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Die *α*-Modifikation krystallisiert aus Lg. in Prismen vom F. 89°, die *β*-Modifikation ist eine Fl. vom Kp_{100}. 260°. Beide liefern mit alkoh. Kalilauge mikrokrystallinische Kalisalze. Aus diesen wurden zwei verschiedene SS. erhalten. Die *α-Säure* ist ll. in W. und krystallisiert daraus in Prismen vom F. 161° unter Zers.; die *β-Säure* ist viel weniger l. u. schm. bei 194°. Beide SS. liefern mit Salzsäure Methylphenylglutarimid (s. nebenstehende Formel) (Prismen aus W., F. 144°) und werden von Schwefelsäure völlig unter B. von Methylphenylglutarsäure hydrolysiert. Bei längerem Kochen mit Kalilauge werden sie übergeführt in *α-Methyl-β-phenyl-α-α-γ-propantricarbonsäure*, $C(COOH)_2(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2(COOH)$, die aus Chlf. + Aceton krystallisiert u. bei 148° unter Zers. schm. Mit Acetylchlorid kann man die beiden Modifikationen unterscheiden, indem dieses die *α*-S. in eine Substanz vom F. 110°, von sauren Eigenschaften und leichter Zersetzbarkeit gegen W., die *β*-Säure in eine neutrale Substanz vom F. 146° und grofser Beständigkeit gegen W. verwandelt. Folgende Formeln werden für die *α*- und *β*-Ester, SS. und Acetylderivate angenommen:

CO———NH———CO
CH(CH$_3$) · CH(C$_6$H$_5$)CH$_2$

	α	*β*
Ester:	$COOC_2H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CN$ $CH(C_6H_5)$ $CH_2 \cdot COOC_2H_5$	$CN \cdot C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ $CH(C_6H_5)$ $CH_2 \cdot COOC_2H_5$
Säuren:	$COOH \cdot C(CH_3)—CO$ $CHC_6H_5 \quad NH$ $CH_2——CO$ Methylphenylglutarimid-*α*-carbonsäure.	$CN \cdot C(CH_3) \cdot COOH$ $CH(C_6H_5)$ $CH_2 \cdot COOH$ Methylphenyl-*α*-cyanglutarsäure.
Acetylderivate:	$COOH \cdot C(CH_3)—CO$ $CHC_6H_5 \quad N \cdot COCH_3$ $CH_2——CO$ Methylphenyl-n-acetylglutarimid-*α*-carbonsäure.	$CN \cdot C(CH_3)—CO$ $CHC_6H_5 \quad O$ $CH_2——CO$ Methylphenyl-*α*-cyanglutarsäureanhydrid.

α-Methyl-β-phenylglutarsäure, $CH(CH_3)(COOH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2(COOH)$, krystallisiert aus W. oder Lg. in Prismen vom F. 125°. Von den beiden theoretisch zu erwartenden Modifikationen ist bis jetzt nur diese eine erhalten worden, die nach ihrer leichten Überführbarkeit in das Anhydrid wahrscheinlich die Cis-Form ist. Acetylchlorid liefert mit der Säure ein *Methylphenylglutarsäureessigsäureanhydrid*, $[C(COOCOCH_3)H(CH_3) \cdot CHC_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO]_2O$. Asbestartige M. aus Bzl., F. 107°. Bei der Dest. entsteht das wahre *Anhydrid der Methylphenylglutarsäure* vom F. 74°. Die S. wird von sd. Permanganatlsg. nicht angegriffen. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei *Nitroverbindungen*, $C_{12}H_{12}O_4 \cdot NO_2$. Die weniger l. schm. bei 208°, die leichter l. bei 179°. Sie sind wahrscheinlich die *o-* und *p-Nitrophenylmethylglutarsäuren*. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 179—80.) POSNER.

L. **Tschugaeff**, *Über das Thujen, ein neues dicyklisches Terpen*. Das bisher als *Thujen* bezeichnete Terpen (SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3343; C. **93**. I. 98, und WALLACH, LIEBIG's Ann. **272**. 111; **286**. 107; C. **92**. II. 827; **95**. II. 114) steht in unmittelbarer Beziehung zum Isothujon u. ist daher besser als *Isothujen* zu bezeichnen. Das wirkliche Thujen wurde vom Vf. durch Anwendung der Xanthogen-

Digitized by Google

methode (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3332; C. **1900**. I. 126) aus reinem *Thujon*, D^{20}_4. 0,9166, n_D = 1,45252, gewonnen. Das so dargestellte reine Thujen, Kp. 151 bis 152,5°, D^{20}_4. 0,8275, n_D = 1,45042, unterscheidet sich in seinen Eigenschaften von allen bisher bekannten Terpenen. Es giebt kein Nitrosochlorid, die Einw. von 2 Atomen Br verläuft unter HBr-Entw. unter B. eines rotbraunen, in A. mit intensiv roter Farbe l. Sirups (Erkennungsrk. für Thujen); das Thujen ist sehr unbeständig, wird von $KMnO_4$ fast momentan oxydiert. Mit einer h., konz., essigsäurehaltigen Quecksilberacetatlsg. giebt das Thujen eine in perlmutterglänzenden Krystallen krystallisierende Substanz, aus denen Thujen sich nicht regenerieren liefs. *Pinen* und *Limonen* zeigen diese Rk. gleichfalls.

Aus verschiedenen Gründen ergiebt sich, dafs das Thujen ein cyklisches Terpen ist und zu dem Thujon in nahen genetischen Beziehungen steht. Dafür spricht die Bildungsweise, die Molekularrefraktion (wie alle Thujonverbb. zeigt auch Thujen ein Refraktionsinkrement von ca. +0,67), die niedrige D., bezw. das kleine Molekularvolum, welches auch die übrigen Thujonderivate aufweisen. Auch der niedrige Kp. spricht dafür. — Aus den dargelegten Thatsachen zieht Vf. noch bezüglich der Konstitution des Thujons u. seiner Derivate die Schlufsfolgerungen: 1. Thujon u. Thujen stehen in keiner unmittelbaren Beziehung zum Pinen. — 2. „Alle Thujonverbb., welche das unveränderte Kohlenstoffskelett des Thujons enthalten, besitzen eine eigentümliche ringförmige Atomgruppierung, welche durch ein Refraktionsinkrement von ca. 0,6 Einheiten und durch eine auffallende D. charakterisiert ist". Die von Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 275; C. **1900**. I. 545) vorgeschlagene Thujonformel scheint den Thatsachen am besten zu entsprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3118—26. 12/11. [29/10.*] Moskau. Bakteriolog. Inst. d. Univ.) Hesse.

M. O. Forster und **J. Hart-Smith**, *Trennung von Neobornylamin und Bornylamin.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 166. — C. **1900**. II. 967.) Posner.

H. v. Soden und **W. Rojahn**, *Über das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen.* Vff. heben gegenüber der Angabe von Walbaum u. Stephan (S. 860), „dafs durch ihre Arbeit der Phenyläthylalkohol im deutschen Rosenöl „neu" aufgefunden sei", hervor, dafs sie selbst zuerst (S. 263) den Nachweis von dem Vorkommen dieses Alkohols im Rosenöl geliefert haben. (Bezüglich der „Neuauffindung" des l-Citronellols verweisen Heine & Co. auf eine frühere Publikation von A. Hesse: J. pr. Chem. **50**. 472; C. **95**. I. 47.) Das in den deutschen Rosen befindliche Öl enthält über 30% Phenyläthylalkohol. Die von Walbaum (S. 333) aufgestellte Hypothese, dafs sich der Phenyläthylalkohol in den Rosenblüten erst nach dem Abpflücken derselben bilde, erscheint infolge der Unterss. der Vff. hinfällig. Ebenso findet die „auffällige Erscheinung", dafs Phenyläthylalkohol im destillierten Rosenöl nur spurenweise, in Extraktionsrosenölen hingegen vorwiegend enthalten sei (vergl. Walbaum u. Stephan l. c.), dadurch ihre einfache Erklärung, dafs bei der Dest. der Rosen der Phenyläthylalkohol, wie Vff. früher gefunden haben, fast vollständig in das Destillationswasser übergeht.

Es wurden zwei französische Rosenprodukte, nämlich eine durch Maceration von Rosen mit w. Fett gewonnene Rosenpomade von Tombarel frères, Grasse, und ein durch Extraktion von Rosen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnenes, als „Rose pure" bezeichnetes Öl (D^{15}. 0,947) von L. Pillet auf Phenyläthylalkohol in der früheren Weise unters. Das aus der Pomade nach der Methode von A. Hesse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 566.; C. **99**. I. 883) ausgezogene, mit Wasserdampf destillierte Rosenöl (Ausbeute 0,56% einschliefslich des ausgeätherten Wasseröles) enthielt ca. 45% Phenyläthylalkohol; das aus „Rose pure" mit Dampf dest. Öl (Ausbeute 40% incl. Wasseröl) ca. 25%. Auch diese Untersuchungsergebnisse beweisen,

Digitized by Google

daſs Phenyläthylalkohol ein in reichlicher Menge vorhandener Bestandteil des in den Rosen enthaltenen äth. Öles ist.

Im bulgarischen (türkischen) Rosenöl lieſsen sich ebenfalls geringe Mengen Phenyläthylalkohol nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3063—3065. 12/11. [18/10.] Leipzig. Lab. von Heine & Co.) v. Soden.

A. Tschirch, *Neue Untersuchungen über die Coniferenharze.* Vf. hat in seinem Werke: „Die Harze u. Harzehälter" (Berlin 1900) die Gruppe der Harze in Tannolharze u. Resenharze eingeteilt. Hierzu kommen noch nach seinen neueren Unterss. die Resinolsäureharze. Der Charakter der Tannolharze hängt von den jeweiligen in den Äthern vorhandenen Harzalkoholen ab u. besonders von dem dem Tannin analogen Verhalten (Resinotannole). Sie sind aus aromatischen SS. zusammengesetzt, welche sich teils an die Benzoësäure, teils an die Zimmtsäure anschlieſsen. Zu den Resinotannolen gehören die vom Vf. Benzoresine genannten Stoffe und die Gummiharze der Umbelliferen. Unter den Resenharzen findet man keine Tannoläther, hier ist die Anwesenheit eines Resens maſsgebend, unter welcher Bezeichnung solche Harze zusammengefaſst sind, die gegen Alkali widerstandsfähig sind und sich gegen Reagenzien indifferent zeigen. Hierher gehören die Harze der Burseraceen und Dipterocarpaceen. — Zu den Resinolsäureharzen zählt man die Coniferen-, Agaricus- (Polyporus offic.) u. Caesalpiniaceenharze. Vf. resumiert seine in Gemeinschaft mit Weigel (S. 533. 861. 862), Aschan, Brüning, Awenz u. Balzer (C. **96**. II. 184. 437; **1900**. II. 970) ausgeführten Untersuchungen. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 409—14. 1/11. [30/8.].) Proskauer.

Francis E. Francis, *Isomere Dibenzylketone, Benzalaniline und Desoxybenzoinbenzalaniline.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 169—170. — C. **1900**. II. 971.) Posner.

J. Th. Hewitt u. **B. W. Perkins**, *Beiträge zur Kenntnis der fluoreszierenden Substanzen. I. Die Nitroderivate des Fluoresceïns.* Die früher beobachtete Nichtfluorescenz der Alkalisalze des Tetranitrofluoresceïns kann durch die Annahme einer ebensolchen Tautomerie zwischen Hydroxyl- und Nitrogruppen erklärt werden, wie sie beim o- und p-Nitrophenol vorkommt, welche die doppelte symmetrische Tautomerie verhindern würde, die so charakteristisch für viele fluoreszierende Substanzen ist. (Siehe Hewitt, Proceedings Chem. Soc. **16**. 3; C. **1900**. I. 450.) Die Vff. untersuchen jetzt *Dinitrofluoresceïn*, das bis jetzt nur als Hydrat $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$ analysiert worden ist. Um das wahre wasserfreie Dinitrofluoresceïn zu erhalten, wurde das Diacetylderivat, das aus dem Hydrat und Essigsäureanhydrid entsteht, mit 80%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Die wasserfreie Verb. löst sich in kalter verd. Sodalsg. mit orange-brauner Farbe und ohne eine Spur von Fluorescenz. Beim Erwärmen wird die Lösung leicht blau, indem ein Salz des Hydrats entsteht. Um die Stellung der Nitrogruppen zu bestimmen, wurde Dinitrofluoresceïn mit Kali geschmolzen und etwas Nitroresorcin (OH:OH:NO_2 = 1:3:4) erhalten. Auch *Tetranitrofluoresceïn* wurde untersucht, aber bei der Analyse nicht die von Baeyer angegebenen Zahlen gefunden. Die Resultate deuteten vielmehr auf eine Verbindung $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_6$. Die von der Nichtfluoreszenz der Alkalisalze dieser Verb. abgeleiteten Argumente sind also ohne Bedeutung für die Frage, ob ein Pyronring als „Fluorophor" anzusehen ist, da der Pyronring in der Verb. garnicht vorhanden ist. Die Nichtfluoreszenz der Alkalisalze des Dinitrofluoresceïns ist daher umso wichtiger, da in dieser Verb. sicher der Pyronring intakt vorhanden ist, und die Fluoreszenz nur durch die Nitrogruppen verhindert wird. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 178.) Posner.

Raphael Meldola und **Lewis Eynon**, *Amidoamidine der Naphtalinreihe.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 166. — C. **1900**. II. 972.) Posner.

Digitized by Google

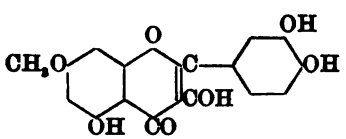
Raphael Meldola und **Frederick William Streatfeild**, *Notiz über Gallinek's Amidomethylnaphtimidazol.* Kürzlich ist eine Arbeit von GALLINEK veröffentlicht worden (s. S. 865) über eine Sulfonsäure der Anhydrobase, die durch Reduktion von Dinitro-α-acetnaphtalid entsteht. GALLINEK nimmt an, daſs die Base identisch ist mit der von den Vff. früher (J. Chem. Soc. London. **51**. 691) beschriebenen, und er glaubt, daſs ihnen die Abscheidung in freiem Zustande deshalb nicht geglückt ist, weil sie unreines Dinitro-α-acetnaphtalid hatten. Die Vff. führen aus, daſs GALLINEK im Irrtum ist, und daſs die beschriebene Base isomer, aber nicht identisch mit ihrer früheren ist. GALLINEK giebt nicht an, welches Reduktionsmittel er angewandt hat, und erwähnt die Arbeit von MARKFELDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1174) garnicht, aber seine Beschreibung der Base als beständig, fest und aus W. krystallisierbar, macht es sicher, daſs die MARKFELDT'sche Base vorliegt. Über die Isomerie dieser Base mit der früher beschriebenen siehe die kürzlich veröffentlichte Arbeit von MELDOLA und EYNON (s. S.972). (Proceedings Chem. Soc. **16**. 183.) POSNER.

Ed. Lippmann und **Paul Keppich**, *Über die Ketone des Anthracens.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid + $AlCl_3$ auf Anthracen (vergl. LIPPMANN, FLEISSNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2249; C. **99**. II. 717; PERRIER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 815; C. **1900**. I. 976) bildet sich, wenn 2 Mol.-Gew. $AlCl_3$ auf 1 Mol.-Gew. KW-stoff angewendet werden, hauptsächlich ein bei 158° schm. Gemisch von Anthraphenon und wenig Anthracen; Krystalle aus Xylol; die Reduktion mit Zinkstaub in Eg. lieferte Anthracen und ein in Bzl. zerfliefsliches Hydroprod. Wendet man dagegen ein Mol.-Gew. $AlCl_3$ an, und zwar ein Gemisch von reinem Chlorid mit 10% $AlCl_3 + 6H_2O$, so läſst sich die Bildung des bei 158° schmelzenden Gemenges beschränken. Nach 76-stündigem Erwärmen von 96 g blaustichigem Anthracen, 82 g Benzoylchlorid, 72 g $AlCl_3$, 8 g $AlCl_3 + 6H_2O$ und 1000 g CS_2 wurde der fl. Kolbeninhalt vom festen getrennt. Die CS_2-Lsg. enthielt das bei 158° schm. Gemisch, das Unl. bestand aus *Anthraphenon (ms-Benzoylanthracen)*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(COC_6H_5)\\CH\end{matrix}>C_6H_4$, u. Tribenzoylanthracen (siehe unten). — Anthraphenon. Citronengelbe, nach v. LANG monokline Nadeln; F. 148°; die Oxydation mit Chromsäure in Eg. ergab Benzoësäure und Anthrachinon. Versuche zur Darstellung eines Phenylhydrazons oder Oxims waren (wohl infolge der räumlichen Beeinflussung der CO-Gruppe durch die benachbarten beiden Kohlenstoffatome der seitenständigen Benzolkerne) erfolglos. — Bei der Behandlung mit Natrium in Amylalkohol blieb das Anthraphenon unverändert, während durch Kochen mit Zinkstaub und Eg. Wasserstoff an die mittelständigen C-Atome angelagert wurde, und sich *ms-Benzoyldihydroanthracen*, $C_{14}H_{11}\cdot CO\cdot C_6H_5$, bildete. Glänzende Nadeln aus Weingeist; F. 101°; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; lieſs sich benzoylieren und acetylieren; die Oxydation mit Chromsäure in Eg. ergab Anthrachinon. — Durch Eintropfen von 14—15 g Salpetersäure der D. 1,5 in eine Lsg. von 20 g Anthraphenon in 1 kg Eg. und mehrstündiges Erwärmen auf 50° entstand ein *Nitroanthraphenon*, $NO_2\cdot C_{11}H_{18}O$; goldgelbe Nädelchen aus A.; F. 174°; gab bei der Oxydation Anthrachinon, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Dihydroanthraphenon. — *Tribenzoylanthracen*, $C_{14}H_7(COC_6H_5)_3$. Gelbe Krystalle aus viel Bzl. oder Nitrobenzol; F. oberhalb 300°; färbt kons. Schwefelsäure dunkelrot; wird von CrO_3 zu einer anthrachinonähnlichen, gelbliche verfilzte Nadeln vom F. 255—256° bildenden Substanz oxydiert, deren Reindarstellung noch nicht möglich war. Bei Anwendung überschüssiger Chromsäure entstehen Anthrachinon und Benzoësäure. — *Tetrahydrotribenzoylanthracen*, $C_{14}H_{11}(COC_6H_5)_3$, durch Kochen der in viel Eg. gel. Tribenzoylverb. mit Zinkstaub erhalten; gelbe Säulen aus Bzl. oder Eg.; F. 187—188°; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg; kons. Schwefelsäure färbt die Krystalle tief grün; Essigsäureanhydrid blieb auch bei 130° ohne Einw.; Chromsäure oxydierte

Digitized by Google

zu Benzoësäure und Anthrachinon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3086—92. 12/11. [13/8.] III. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

A. G. Perkin u. **J. R. Allison**, *Rhamnazin und Rhamnetin.* Im Rhamnazin (Quercetindimethyläther) ist nur die Stellung einer Methoxylgruppe bekannt, wogegen dieselbe im Rhamnetin (Quercetinmonomethyläther) noch gar nicht sicher bestimmt ist.

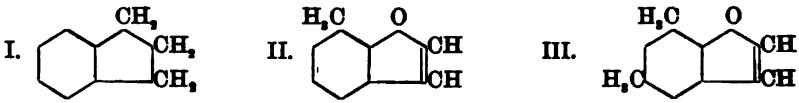


Bei langsamer Zers. geben Rhamnazin, Rhamnetin u. Quercetintetramethyläther dasselbe Phloroglucinderivat. Das letztere reagiert in jedem Falle mit Diazobenzol unter B. von *Diazobenzolphloroglucinmonomethyläther*. Orangerote Nadeln vom F. 251—252°. Demnach ist Rhamnazin Methoxyrhamnetin, und beide enthalten eine Methoxylgruppe in 3-Stellung. Rhamnetin hat daher nebenstehende Formel. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 181.) POSNER.

R. Stoermer und **J. Boes**, *Über das Vorkommen homologer Cumarone im Teer.* Unter Benutzung der Thatsache, daſs die polymeren Cumarone bei der trocknen Dest. teilweise die monomeren Verbb. zurückliefern, teilweise unter Abspaltung von Kohlenstoff in Phenole übergeben (Dissertation von v. FINCKH, Rostock 1899; KRAEMER, SPILKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2257; C. **1900**. II. 865; STOERMER, LIEBIG's Ann. **312**. 237; **313**. 79; C. **1900**. II. 1071. 1079), gelang es den Vff.'n, in den *Teerfraktionen vom Kp. 185—195°* und *Kp. 215—225°* homologe Cumarone nachzuweisen und deren Natur aufzuklären. — 2,4 kg der *Fraktion vom Kp. 185—195°* wurden in Anteilen von je 50 g mit der fünffachen Menge eisgekühlter konz. Schwefelsäure durch 10 Min. langes Schütteln polymerisiert. Das tiefrote Gemisch wurde in W. gegossen und so viel Ä. hinzugefügt, daſs die ausfallende schleimig-zähe M. von der S. getrennt werden konnte. Der Ä. hinterlieſs eine bräunliche M., aus der überhitzter Wasserdampf KW-stoffe abtrieb; der Rückstand erstarrte zu einem ziemlich hellen, spröden Harz, das gepulvert, mit W. ausgewaschen, getrocknet und langsam destilliert wurde. Hierbei ging zuerst viel W. über, dann folgten Öltropfen und schlieſslich ein dunkles, unangenehm riechendes Öl, das an Natronlauge Phenole abgab; zurückblieb mit Kohle durchsetztes Pech. — Das neutrale Öl wurde fraktioniert; der Anteil vom Kp. 176—185° enthielt vorwiegend *Hydrinden* (I.), Fraktion 185—190° bestand aus Methylcumaronen und etwas Hydrinden, die Fraktionen 190—195° und 195—200° enthielten Methylcumarone, die höher, manchmal bis 350° unzers.-sd. Anteile wurden nicht weiter untersucht. — Daſs das Hydrinden der Fraktion 176—185° frei von Methylhydrinden war, folgt daraus, daſs bei der Oxydation mit Salpetersäure ausschlieſslich Phtalsäure und bei der Sulfonierung lediglich eine Sulfosäure entstand, deren Amid wie Hydrindensulfonamid bei 135° schm. — Beim Fraktionieren der Phenole ging bei 190—192° hauptsächlich *o-Kresol* über; bei 192—200° folgte ein Gemisch von *o-* und *m-Kresol*, bei 200—205° ein solches von *m-* und *p-Kresol*; die Fraktion oberhalb 205° wurde nicht näher untersucht. Das in gröſster Menge auftretende o-Kresol lieſs sich durch Kombination mit Phenylcyanat (B. des Carbaminsäureesters $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, vom F. 143°) leicht identifizieren. Da aus polymerisiertem 1- und 2-Methylcumaron durch Destillation nur Phenol, jedoch kein o-Kresol gewonnen wurde, so ist hiermit das Vorkommen im Furfurankern methylierter Cumarone in der untersuchten Teerfraktion ausgeschlossen. — Um die Anwesenheit von m- und p-Kresol in den Gemischen darzuthun, wurde mit Alkali und methylschwefelsaurem Kalium methyliert, die gewonnenen Methyläther mit Permanganat oxydiert und die entstandenen Methylestersäuren mit rauchender Salzsäure bei 120—130° entmethyliert. Das erhaltene Gemenge von Oxysäuren lieſs sich durch Behandeln mit überhitztem Dampf und Extrahieren mit Chlf. von Salicyl-

Digitized by Google

säure befreien; eine annähernde Trennung der zurückbleibenden m- und p-Oxybenzoësäuren gelang mittels W. von 0°. Aus den relativen Mengen der Oxysäuren ist zu schliefsen, dafs o-, m- und p-Kresol im Verhältnis von ungefähr 5 : 2 : 1 vorlagen. In der Teerfraktion 185—195° dürfte demzufolge das *6-Methylcumaron* (II.) unter den Isomeren in reichlichster Menge vorhanden gewesen sein.



Als die *Teerfraktion vom Kp. 215—225°* in gleicher Weise behandelt wurde, resultierte in kleiner Menge eine Verb. $C_{10}H_{10}O$; Kp. 220—222°; D^{16} 1,0403; gab mit konz. Schwefelsäure eine methylviolette Färbung, die auf Zusatz von W. verschwand. Dafs hier *4,6-Dimethylcumaron* (III.) vorlag, folgt aus der Identifizierung des zugehörigen Phenols mit *asymm.-m-Xylenol*, $(CH_3)_2^{2,4}\cdot C_6H_2(OH)^1$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3013—20. 12/11. [Okt.]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

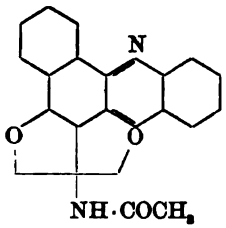
Berichtigung. Zu dem Ref. über: STÖRMER, S. 1071 f. ist berichtigend zu bemerken, dafs in den 1. u. 2. Halogencumaronen das Halogen sich weder nach der FITTIG'schen Rk., noch mittels Zinkmethyl ersetzen läfst, so dafs die Ermittelung der Stellung des Methyls, resp. Halogens durch Vergleichen mit dem bekannten β-Methylcumaron nicht möglich ist. HELLE.

F. Kehrmann und **Gregoire Barche**, *Über Synthesen von Oxazin- und Azinderivaten mittels Acetaminonaphtalinsäure.* Das als Ausgangsmaterial dienende *2-Oxy-3-amino-1,4-naphtochinon („Aminonaphtalinsäure")*, $C_{10}H_4O_2(NH_2)(OH)$, wurde nach DIEHL und MERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1319) dargestellt; durch vorsichtiges Erwärmen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid liefs es sich in *2-Oxy-3-acetamino-1,4-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2(OH)(NH\cdot COCH_3)$, überführen. — *5-Acetaminophenonaphtoxazon* (I.) entstand, als 5,9 g der Acetylverb. (orange, krystallinische M.) mit 4,7 g o-Aminophenol und 50 ccm 80%iger Essigsäure erwärmt wurden; orangegelbe Nädelchen aus Eg.; zers. sich bei 310°; unl. in W.; wl. in A. mit orangegelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluoreszenz; Lsg. in konz. Schwefelsäure dunkelbraunrot, auf Zusatz von W. orange, dann unter Verseifung gelblich-grün. — Durch kurzes Erwärmen der Acetylverb. mit 50%iger Schwefelsäure entstand das *5-Aminophenonaphtoxazon*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$; dunkelrote Nädelchen aus A.-Bzl.; F. 211—212°; die blutrote Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von W. rein grün, dann gelblichgrün. Die Substanz ist mithin identisch mit der durch Nitrieren und Reduzieren aus Phenonaphtoxazon gewonnenen (KEHRMANN, GAUHE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2137; C. **97**. II. 858), deren Konstitution bisher noch nicht festgestellt war. — *2-Nitro-5-acetaminophenonaphtoxazon* (II.) liefs sich analog aus 3-Acetamino-2-oxy-1,4-naphtochinon und 2-Amino-4-nitrophenol bereiten; hellrotbraune Nädelchen aus Eg.; unl. in W.; wl. in A.; gut l. in Eg. mit orangegelber Farbe; die dunkelorangerote Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz unter Verseifung rasch grün. — *2-Nitro-5-aminophenonaphtoxazon*, $C_{16}H_9O_4N_3$. Schwarze, glänzende Blättchen aus Eg.; F. 288°; unl. in W.; swl. in A.; zl. in sd. Eg. mit bordeauxroter Farbe; die orangegelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von W. smaragdgrün und scheidet dann schwarze Flocken der Base ab. — Reduziert man den Nitrokörper mit $SnCl_2$ + HCl in Ggw. von A., verdünnt mit W., übersättigt mit Natronlauge und leitet Luft durch die Fl., so scheidet sich *2,5-Diaminophenonaphtoxazon*, $C_{16}H_{11}O_2N_3$, ab. Kupferglänzende, dunkelviolette Nädelchen aus A.; F. 308°; kl. in W.; zl. in A. mit blauvioletter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot, auf Wasserzusatz smaragdgrün, bei teilweisem Neutralisieren violettrot; überschüssiges Alkali fällt die Base in dunkelblauen Flocken. — Diacetylprod., $C_{20}H_{15}O_4N_3$.

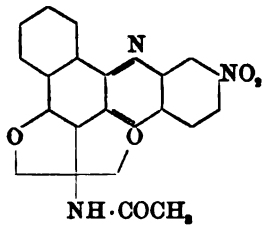
Digitized by Google

Ziegelrote Nadeln aus Eg.; l. in A. und Essigsäure mit gelblich-roter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure bräunlich-blutrot, nach Zusatz von W. grün. — *5-Acetamino-6-oxynaphtophenazin* (III.) läßt sich erhalten durch mehrstündiges Kochen von je

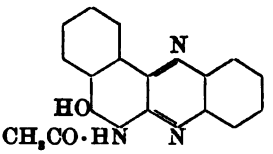
I.



II.

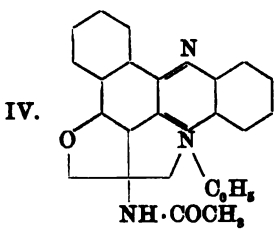


III.

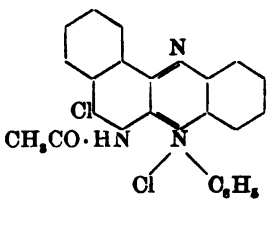


1 Mol.-Gew. 3-Acetamino-2-oxy-1,4-naphtochinon und o-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Na-Acetat in 80%ig. Essigsäure; braungelbe Nädelchen aus Eg.; F. 257—258°; wl. in A.; unl. in W.; Lsg. in konz. Schwefelsäure weinrot, auf Zusatz von viel W. orangegelb. — Die Verseifung mit 50%iger Schwefelsäure liefert eine dunkelgrüne Lsg., aus welcher Ammoniak das *5-Amino-6-oxynaphtophenazin*, $C_{16}H_{11}O_2N$, in violetten Flocken fällt. Dunkelviolette Nädelchen aus Eg.; F. 225°; unl. in W.; in sehr viel A. mit violetter Farbe l.; oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung (B. von Naphtophenazin-β-chinon?). — *5-Acetaminorosindon* (IV.) entsteht bei 24-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Acetamino-2-oxy-1,4-naphtochinon und $1^1/_2$ Mol.-Gew. o-Aminodiphenylamin in 80%iger Essigsäure auf 100—110°; granatrote Nädelchen aus A. + etwas Bzl.; F. 249—250°; unl. in W.; zl. in A.; sll. in Eg. mit ponceauroter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure schmutzig-fuchsinrot, nach dem Verdünnen orangerot. — *5-Amino-rosindon*, $C_{22}H_{15}ON_3$. Kupferglänzende, dunkelblaue Nadeln aus A.-Bzl.; F. 215—216°; unl. in W.; wl. in A.; besser l. in Essigsäure; Lsg. in konz. Schwefelsäure schmutzig-violett, auf Zusatz von W. dunkelgrün, dann weinrot. — Durch Eintragen von PCl_5 in eine $POCl_3$-Lsg. des Acetylindons (IV.) ließs sich nach dem Verf. von O. Fischer und Hepp (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 396; C. **97**. I. 643) das *6-Chlor-5-acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid* (V.) gewinnen,

IV.

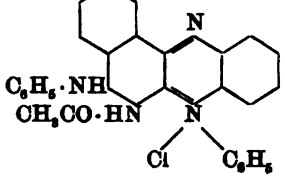


V.

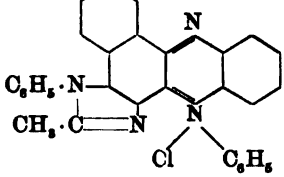


welches aus der wss. Lsg. durch NaCl als orangerotes Krystallpulver gefällt wurde. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{17}ON_3Cl_2)_2PtCl_4$. Hochroter, krystallinischer Nd.; unl. in W. — Das dem Chlorid im übrigen sehr ähnliche Bromid, $C_{24}H_{17}ON_3ClBr$, ist in Wasser schwerer l. — Durch Kochen mit W. liefert das Chlorid unter Abspaltung von HCl

VI.



VII.

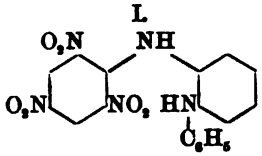


Digitized by Google

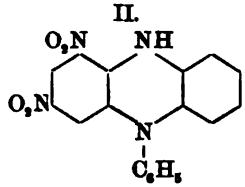
das 5-Acetaminorosindon zurück. — Läfst man Anilin auf eine k., wss.-alkoh. Lsg. der Verb. V. einwirken, so färbt sich die Fl. schnell dunkelfuchsinrot und scheidet auf Zusatz von NaCl metallisch-grüne Nädelchen des *5-Acetamino-phenylrosindulinchlorids* (VI.) ab, die bei dem Versuch, sie umzukrystallisieren, sich zu dem *Imidazolderivat* VII. anhydrisieren. Dunkelbraunrote, stark glänzende Prismen aus wenig W.; sll. in W. und A. mit blutroter Farbe; die Lsgg. schmecken stark bitter; Lsg. in konz. Schwefelsäure schmutzig-violett, auf Zusatz von W. goldgelb, beim Neutralisieren blutrot. — Pt-Salz, $(C_{30}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelroter, krystallinischer Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3067—74. 12/11. [30/7.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

F. Kehrmann und **Otto Kramer**, *Über Darstellung und Umwandlungen des Isophenosafranins.* Das früher noch nicht rein erhaltene *Pikrylphenyl-o-phenylendiamin* (I.), das aus Pikrylchlorid und Phenyl-o-phenylendiamin entsteht, krystallisiert aus A. in granatroten, glänzenden Blättern; beim Erhitzen färbt es sich violett und geht unter Abgabe von HNO_2 in *Dinitrophenyldihydrophenazin* (II.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2375; C. **93**. II. 1005) über. — Zur Darst. des von den Vff. bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2608; C. **99**. II. 911) erwähnten *Isophenosafranins* (III.) suspendiert man 12 g Pikrylphenyl-o-phenylendiamin in 100 ccm Alkohol, fügt

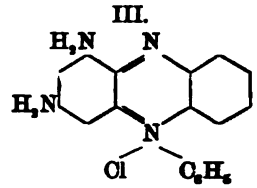
I.



II.

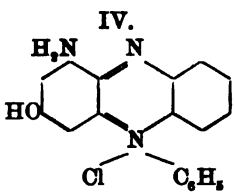


III.

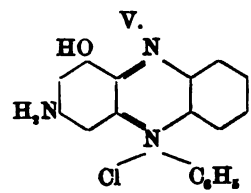


100 ccm 20%ig. Salzsäure, sowie die theoretische Menge $SnCl_2$ hinzu u. erwärmt, bis die Fl. eine dunkelrote Färbung angenommen hat. Nach 12-stündigem Stehen wird das auskrystallisierte Zinndoppelsalz mit sehr verd. Salzsäure abgewaschen und durch sd. W. zerlegt. Aus dem grünen Filtrat vom Zinnhydroxyd fällt Kochsalz das Chlorid III. in schwarzgrünen Nadeln, die sich durch Umkrystallisieren aus sehr verd. Salzsäure in dicke, schwarzgrüne, stahlglänzende Prismen umwandeln. Ausbeute 60% der Theorie. — Bei mehrstündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure färbt sich die anfangs grüne Lsg. des Isosafranins mifsfarbig grünbraun und schliefslich malvenrot. Kochsalz scheidet dann das *Isosafraninonchlorid* (IV. oder V.) in dunkelbraunen Nädelchen ab. Aus der fuchsinroten Lsg. in wenig A. krystallisieren violettbraune, glänzende Nadeln; die rote, wss. Lsg. färbt sich bei starkem Verdünnen durch Hydrolyse grünlich; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelblich-grün, auf Wasserzusatz malvenrot. — Dichromat, $(C_{18}H_{14}ON_3)_2Cr_2O_7$. Violettbraune Flocken; in W. wl. — Nitrat, $C_{18}H_{14}ON_3 \cdot NO_3$. Schwarzbraune Nadeln; in W. wl.; in verd. Salpetersäure fast unl. — Das *Isosafraninon* (VI. oder VII.) wird aus der h. wss. Lsg.

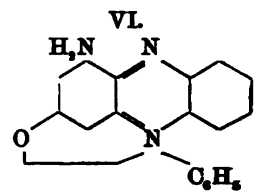
IV.



V.



VI.

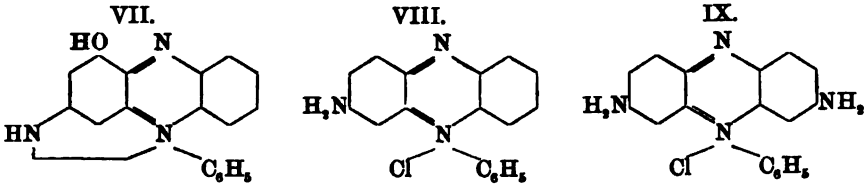


des Chlorids durch Ammoniak gefällt; schwarzbraune Nadeln; F. 310—315° unter Zers.; in h. W. und A. mit grüner Farbe zll. — Das Zinndoppelsalz des *Leukoisophenosafranins*, bei der Reduktion des Pikrylphenyl-o-phenylendiamins mit überschüssigem Zinnchlorür entstehend, bildet in reinem Zustande kanariengelbe Krystalle,

Digitized by Google

die in wss. Lsg. nur in Ggw. von etwas $SnCl_2$ haltbar sind. — Die mit Acetanhydrid + Na-Acetat sich bildende Acetylverb. war nicht frei von *Acetylisophenosafranin-chlorid*, $C_{20}H_{17}ON_4Cl$, zu erhalten, welch' letzteres direkt entsteht, wenn die alkoh. Lsg. des teilweise oxydierten Prod. mit wenig Salzsäure und viel $FeCl_3$ 12 Stdn. in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt wird. Bronzeglänzende, violettbraune Nadeln aus A.; ll. in W. und A. mit malvenroter Farbe. Ätznatron fällt aus der wss. Lsg. des Salzes die Base in dunklen Flocken, welche von Ä. und Bzl. mit dunkelroter Farbe gel. werden; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelblichgrün, nach Wasserzusatz violettrot. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{17}ON_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelroter, feinkrystallinischer Nd.; unl. in W. — *Diacetylisophenosafraninchlorid*, $C_{22}H_{19}O_2N_4Cl$, wird durch Acetylieren in der Wärme gewonnen; bronzeglänzende Nädelchen, Lsg. in W. bräunlich-blutrot, in konzentrierter Schwefelsäure grünlich-violett, nach Zusatz von W. rot. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{19}O_2N_4Cl)_2PtCl_4$. Ll. in h. W. — Beide Acetylverbb. werden durch kurzes Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure in Isophenosafranin übergeführt. — Läßt man die rotgelbe, wss. Lsg. des Zinndoppelsalzes vom Leukoisophenosafranin mit etwas Na-Carbonat, Ammoniak oder Anilin stehen, bezw. erwärmt bis eben zum Sieden, so färbt sich die Fl. schön fuchsinrot und enthält reichliche Mengen *Aposafraninchlorid* (VIII.). Diese Rk. stellt mithin eine Umkehrung der so häufig beobachteten substituierenden Wirkung des Ammoniaks und der Amine auf chinoide Körper dar. Da die Verwandlung des Aposafranins in *Phenosafranin* (IX.) bereits von KEHRMANN und SCHAPOSCHNIKOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1565; C. **97**. II. 352) bewirkt wurde, so ist hiermit eine gut durchführbare Synthese des Phenosafranins vom Pikrylchlorid und Phenyl-o-phenylendiamin aus und des weiteren auch die Umwandlung des Isophenosafranins in Phenosafranin erreicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3074—81. 12/11. [2/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

VII. VIII. IX.



Oswald Silberrad, *Beiträge zur Chemie der Hydrotetrazine und Triazole.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 169. — C. **1900**. II. 982.) POSNER.

William Küster, *Über die Konstitution der Hämatinsäuren.* Bei der Einw. von Chromaten auf in Eg. gel. Hämatin, $C_{32}H_{32}O_4N_4Fe$, und Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, entsteht primär eine Verb. $C_8H_9O_4N$, die den Charakter einer einbasischen S. zeigt und von Alkalien in eine Verb. $C_8H_8O_5$ umgewandelt wird, die der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 677; C. **99**. I. 938; Ztschr. physiol. Ch. **28**. 1; C. **99**. II. 558) als partielles *Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure*, $C_8H_{10}O_6$, aufgefaßt hat. Daß die Konstitution der Verb. $C_8H_8O_5$ der Formel I. und nicht etwa einer Formel II. entspricht, folgt daraus, daß die Substanz sich weder acetylieren,

I. $HOOC \cdot C_5H_7 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle O$ II. $\begin{matrix} HO \\ HOOC \end{matrix} \rangle C_6H_8 \langle \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} \rangle$ III. $HOOC \cdot C_5H_7 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle NH$

noch benzoylieren läßt und ein Ag-Salz der Zus. $C_8H_7O_6Ag_2$, sowie einen *Trimethylester*, $C_8H_7O_6(CH_3)_3$ (gelbliches Öl; Kp. 300°), liefert. — Bei der Reduktion mit HJ entstand eine gesättigte Tricarbonsäure, $C_8H_{12}O_6$; nur einmal wurde hierbei eine *„Hämatotricarbonsäure"* genannte S. gewonnen, die mit AUWER's Äthyltricarballylsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, manche Ähnlichkeit aufwies. — Unter Zugrundelegung der Formel I. für das partielle Anhydrid der dreibasischen

Digitized by Google

Hämatinsäure ergiebt sich für die Verb. $C_6H_9O_4N$ die Formel III.; d. h. die bisherige „*zweibasische Hämatinsäure*" wäre nunmehr als *Imid der dreibasischen Säure* aufzufassen. Hiermit steht die leichte Überführbarkeit der Verb. $C_6H_9O_4N$ in das Anhydrid $C_6H_8O_5$ (durch 50%ige Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, durch HBr-gesättigten Eg. bei 130°, ferner durch Alkalien, Magnesiumhydroxyd, selbst Ammoniak) in bestem Einklang. Das Ag-Salz, $C_6H_7O_4NAg_2$, auf dessen Existenz sich die frühere Auffassung der Verb. als zweibasische Hämatinsäure im wesentlichen stützte, mufste deshalb 1 Atom Ag an Stickstoff gebunden enthalten; in der That ergab sich, dafs der aus dem Ag-Salz und Jodmethyl erhältliche Ester bei der Verseifung Methylamin lieferte. — Erhitzt man das Anhydrid I. mit alkoh. Ammoniak auf 110°, so geht es in das Imid über, steigert man die Temperatur hierbei auf 120°, so beginnt Abspaltung von CO_2; bei 130° liefern sowohl das Anhydrid wie auch das Imid mit alkoh. Ammoniak eine *Verbindung* $C_7H_9O_2N$ vom F. 72—73°, welche den Geruch nach Jodoform, sowie die Flüchtigkeit und Sublimierbarkeit der Imide der Maleïnsäurereihe besitzt. — Wird das rohe Imid durch Barytwasser verseift, so bilden sich zwei Ba-Salze: Das erstere, in Blättchen krystallisierend, giebt beim Zers. mit SS. eine in Ä. l., pfefferminzähnlich riechende *Verbindung* $C_7H_8O_3$; wasserhelles Öl; Kp. (nach Siwoloboff bestimmt) 228—229°; schmeckt süfslich brenzlich; wl. in h. W.; ll. in Natronlauge u. Ammoniak. — Silbersalz, $C_7H_8O_4Ag_2$. Amorph. — Ca- u. Ba-Salz, $C_7H_8O_4Ca(Ba) + H_2O$, fallen bei geringer Erwärmung der mit $CaCl_2$, bezw. $BaCl_2$ versetzten Lsg. des NH_4-Salzes in glänzenden Blättchen aus. — Die Verb. $C_7H_8O_3$ erscheint demnach als Anhydrid einer zweibasischen S. $C_7H_{10}O_4$. — Das bei der Verseifung des Imids $C_7H_9O_2N$ in geringerer Menge auftretende Ba-Salz krystallisiert in Nadeln. Ihm entspricht eine ungesättigte S. $C_7H_{10}O_4$; breite Nadeln aus A., F. 175° unter Zers.; wl. in k. W. — Ca-Salz, $C_7H_8O_4Ca + H_2O$. Nädelchen. — Letztere S. besitzt den F. der Äthylmesakonsäure (Propylfumarsäure) von Fittig u. Glaser (Liebig's Ann. **304**. 187; C. **99**. I. 668); da sie sich aber beim Schmelzen zers., so liegt vielleicht ein Homologes der Itakonsäure vor. — Das Imid $C_7H_9O_2N$ ist vermutlich identisch mit dem *Methyläthylmaleïnsäureimid* von Bischoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2023; C. **91**. II. 527) und das Anhydrid $C_7H_8O_3$ dürfte nichts anderes als *Methyläthylmaleïnsäureanhydrid* (Fittig, Liebig's Ann. **267**. 214; C. **92**. I. 926) sein. — Die Hämatinsäuren würden sich dann von einer carboxylierten Methyläthylmaleïnsäure herleiten, womit die oben erwähnte Auffindung der Äthyltricarballylsäure unter den Reduktionsprodd. dieser SS. gut stimmen würde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3021—25. 12/11. [Oktober.] Physiolog.-chem. Inst. Tübingen.) Stelzner.

Agrikulturchemie.

Edward Kinch, *Der Gehalt des bei Cirencester gesammelten Regenwassers an Chlor*. Das in einer Höhe von 443 Fufs über dem Meeresspiegel u. etwa 35 Meilen Entfernung von der See gesammelte Regenwasser enthielt im Winter durchschnittlich 3,76, im Sommer durchschnittlich 2,58 Chlor pro Million als Mittelwert von 26 Jahren. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 183—84.) Posner.

Wilhelm Busch, *Zusammensetzung einiger herzegowinischer und macedonischer Böden*. Die Brüchigkeit der herzegowinischen *Tabake* nach dem Trocknen gegenüber den sich gut verarbeitenden macedonischen Tabaken, veranlafste die Unters. von je 4 Böden der betreffenden Länder, um Aufklärung darüber zu gewinnen, ob die Ursache in der Beschaffenheit des Bodens zu suchen, bezw. ob sie durch geeignete Düngung zu beseitigen wäre. Die eingehende chemische und mechanische Analyse ergab wesentliche Unterschiede. Die herzegowinischen Böden sind Kalkböden, die

Digitized by Google

macedonischen Lehmböden; erstere mit einer Ausnahme arm, letztere durchweg reich an kohlensaurem Kalk. Im übrigen besafsen alle Proben die Zus. guter fruchtbarer Böden. Im vorliegenden Fall kann die Erfahrungsthatsache, dafs sehr kalkreiche Böden Brüchigkeit des Tabaks erzeugen, nicht zutreffen. Da der für gute Tabakböden wünschenswerte Gehalt von nicht unter 1% Gesamtkali von den macedonischen, nicht aber von den herzegovinischen Böden erreicht wird, dürfte eine Düngung mit schwefelsaurem Kalium zu empfehlen sein, desgleichen eine mit Phosphorsäure in Form von Thomasschlacke. Die bei den herzegowinischen Böden ausschliefslich erfolgte Düngung mit Stallmist (vorzugsweise Schafdünger) macht eine günstige Wirkung der empfohlenen Mineraldüngung sowie einer geringen Beigabe von Chilesalpeter wahrscheinlich, um so mehr, als in dem kalkarmen Boden der Herzegowina die Zusetzung des Stallmist-N schwerer erfolgen wird als bei kalkreichen Böden. Die geeignete Düngermenge würde am besten durch Vorverss. in kleinen Parzellen festzustellen sein. Eine rationelle Bodenbearbeitung, sowie eine eventuelle Abänderung des Ernte- und Trockenverf. könnte von Vorteil sein. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 3. 687—94 6/11. Wien. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

J. M. Pomoraki, *Einfluſs der Verteilung des Düngers auf seine Wirkung.* Vf. studierte in ausgedehnten Feld- und Vegetationsverss. den für Theorie und Praxis gleich wichtigen Einfluſs der Verteilung des Düngers auf Pflanzenproduktion und Nährstoffaufnahme, je nachdem Tiefe der Unterbringung oder Art der Verteilung auf der Oberfläche wechselt.

Felddüngungsverss., bei denen zu Hafer gleichmäfsige Verteilung des Düngers (Salpeter) auf der Oberfläche und Unterbringung in Furchen (in Längsreihen, wie in Längs- und Querreihen) angewendet wurde, ergaben (die Resultate wurden durch starkes Lagern beeinträchtigt), dafs die N-Aufnahme aus gleichen Salpetermengen intensiver bei gröfserer Konzentration (Furchendüngung) war, und dafs die Ausnutzung des Salpeters durch Hafer von der Entfernung des Düngers von der Pflanze abhängt. 1896 angestellte Vegetationsverss. lassen erkennen, dafs die Mischung des Düngers (Salpeter und Superphosphat) mit der ganzen Bodenmenge besser wirkte als die unter einander nicht verschieden wirkende Mischung des Düngers mit der oberen, mittleren und unteren je 10 cm hohen Schicht des Bodens, dafs bei Salpeter die Wirkung für obere und untere Schicht dieselbe war und bei modifizierter Phosphorsäuredüngung wechselnde Wirkung auf Korn- und Strohproduktion eintrat. Ähnliche Verss. des Jahres 1897 sollten das Verhalten des Ammonsulfats, des Superphosphats und der Thomasschlacke bei verschiedener Verteilung und ihre Wirkung auf Hafer und Gerste aufklären. Vf. erörtert eingehend den bemerkenswerten Einfluſs der Düngerverteilung auf Produktion und Nährstoffaufnahme, sowie das verschiedene Verhalten von Hafer und Gerste. 1898 u. 1899 mit einem Wurzelgewächs (Sellerie) angestellte Verss. zeigten ebenfalls und besonders bei der Phosphorsäuredüngung starke Beeinflussung der Produktion. Aus den Verss. des Vf.'s geht hervor, dafs Menge und Art der Verteilung auf den Ertrag einen bei verschiedenen Düngern und Pflanzen ungleichartigen Einfluſs ausübt, der sich durch die verschiedene Wurzelentwickelung und das verschiedenartige Nährstoffbedürfnis, sowie durch den zeitlichen Verlauf der Nährstoffaufnahme erklären läfst. Die für den Erfolg der Düngung sehr bedeutsame Verteilung mufs von der Praxis mit gröfserer Aufmerksamkeit behandelt werden; die Wirkung kann unter Umständen stark gehoben, und es kann auch an Dünger gespart werden. Zur Wertprüfung verschiedener Dünger ist die vorteilhafteste Verteilung, sowie die Wirkung der verschiedenen Nebendüngungen zur Eliminierung dieser Einflüsse zu erforschen, und die nach der WAGNER'schen und HELLRIEGEL'schen Methode ausgeführten exakten Verss. zur Feststellung der relativen Wirksamkeit einzelner Dünger bedürfen nach dieser Richtung einer Vervollkommnung. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 3. 649—83. Dublany. Agr.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Digitized by Google

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Zucker. **M. Fayolle**, Paris, *Verfahren zum Reinigen von Zuckersäften durch übermangansaure Salze.* Dem zweimal saturierten und filtrierten Saft wird eine Lsg. von übermangansaurem Kalk von 25—30% in einer Menge zugesetzt, dafs man je nach dem Reinheitsgrade des Saftes 0,1—0,3% Permanganat zuführt, wobei die Proteïnstoffe mit dem bei der Zers. des Permanganats abfallenden Mangansuperoxyd ein Gummi bilden und vollständig ausgeschieden werden. Man beendet nach 25 bis 30 Minuten die Saturation wie gewöhnlich. Der Saft wird darauf mit einer Säure: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder schwefliger Säure, fast neutralisiert; im letzteren Falle wird dabei eine noch vorhandene Spur Mangansuperoxyd reduziert. Bei dem Verf. werden nur die Verunreinigungen und die Glucose, nicht der Rohrzucker angegriffen, wie durch Verss. mit Raffineriesaft und mit Melasse festgestellt wurde. Statt des übermangansauren Kalkes werden auch allgemein übermangansaure Salze der Erden und alkalischen Erden genannt. (Patentbl. **21**. 1276. DRP. 112660. 7/9. 98.)

Beizen, Färben. **Badische Anilin- und Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Beizen von Baumwolle oder anderen Pflanzenfasern mittels Chrombisulfits.* Die mit Chrombisulfit getränkte Faser wird im Gegensatz zum bekannten Verf., ohne zu trocknen oder zu dämpfen, mit alkal. Mitteln wie Soda, Natriumbicarbonat, Pottasche oder Natriumphosphat zwecks Fixierung der Beize behandelt, wodurch eine schnellere u. gleichmäfsigere Beizung erzielt u. die Faser mehr geschont werden soll. (Patentbl. **21**. 1278. DRP. 112611. 11/10. 98.)

Jacob Grossmann, Manchester, *Verfahren zur Herstellung einer Indigohydrosulfitküpe.* Zur Reduktion von Indigo oder ähnlichen Farbstoffen, z. B. Indophenol, dient normales, schwer lösliches Calciumhydrosulfit oder andere schwer lösliche oder unlösliche Hydrosulfite, event. zusammen mit Alkali- oder Ammoniaksalzen. Die schwer löslichen Hydrosulfite haben vor den löslichen den Vorzug, dafs sie viel beständiger sind, auch beim Erwärmen, und dafs auch die betreffenden Indigokörper weit haltbarer sind. Man mischt fein gemahlene Indigopaste mit Kalk, erwärmt mit W. auf 40—50°, setzt unter Umrühren Calciumhydrosulfit in kleinen Mengen zu und speist mit der so erhaltenen Stammküpe die Färbeküpe. (Patentbl. **21**. 1278. DRP. 112774. 5/11. 98.)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Fixieren von mittels Schwefelfarbstoffen erhaltenen Färbungen durch Kupfersalze.* Färbungen, welche mit den substantiven Schwefelfarbstoffen gemäfs Pat. 85330 u. 90369 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 318 u. C. **96**. I. 1288 und **97**. I. 840) auf Baumwolle erhalten sind, werden in warmen Bädern nachbehandelt, welche statt Kupfersulfat ein anderes beliebiges Kupfersalz (Chlorid, Acetat) oder eine ammoniakalische Lsg. von Kupferoxyd oder auch noch Alkalibichromat enthalten. (Patentbl. **21**. 1278. DRP. 112799. 29/4. 99.)

Neue Patente.*)

Kl. 12 e. Nr. 116563 vom 12/12. 99. [20/11. 1900].
(Zus.-Pat. zu Nr. 115169 vom 18/7. 99.; C. **1900**. II. 1140.)

Joh. R. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Hydrocyancarbdialphylimiden aus Dialphylthioharnstoffen.* Nach dem Verf. des Hauptpatents lassen

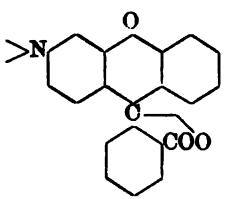
*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Digitized by Google

sich auch die noch unbekannten Homologen des Hydrocyancarbodiphenylimids darstellen, indem man als Ausgangsmaterial an Stelle des Thiocarbanilids die Ditolyl- oder Phenyltolylthioharnstoffe anwendet. *Hydrocyancarbodi-o-tolylimid*, aus Di-o-tolylthioharnstoff, Cyankalium und Bleiweifs, krystallisiert aus A. in gelblichen, prachtvoll ausgebildeten Prismen, F. 107°, ll. in A., Ä., Bzl. und Aceton mit schwach gelblicher Farbe; in konz. H_2SO_4 bei gelinder Wärme mit schwach gelber Farbe, welche bei 100° zuerst dunkelgrauviolett, dann gelbrot wird. Die beim Eingiefsen in W. entstehende schwach gelbrote Lsg. giebt, alkal. gemacht, keine Blaufärbung; eine solche tritt aber ein, wenn man die saure Lsg. in alkoh. Natronlauge giefst. *Hydrocyancarbodi-p-tolylimid* aus Di-p-tolylthioharnstoff krystallisiert aus A. in hellgelben, langen Nadeln, F. 124°, ll. in A., Ä., Bzl. und Aceton. *Hydrocyancarbophenyl-o-tolylimid* aus Phenyl-o-tolylthioharnstoff, schwach gelbes, krystallinisches Pulver, F. 90—91°. *Hydrocyancarbophenyl-p-tolylimid* aus Phenyl-p-tolylthioharnstoff, bildet aus A. umkrystallisiert, gelbliche Nadeln, F. 103—104°. Die neuen Hydrocyancarbodiimide dienen als Zwischenprodd. zur Darst. von Indigo, Tolylindigo und Methylisatinen.

Kl. 22 b. Nr. 115991 vom 20/8. 99. [20/11. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe.* Aus den Rhodolen werden erst dann seifenechte Farbstoffe erhalten, wenn nicht nur der Carboxylwasserstoff (Pat. 108419, vgl. C. **1900**. I. 1183), sondern auch der Hydroxylwasserstoff (Pat. 116057, vgl. S. 1191) durch Alkyl ersetzt wird. Der gleiche Zweck, wie durch Aufhebung der Phenoleigenschaft durch Alkylierung an der Hydroxylgruppe, wird nun nach vorliegender Erfindung erreicht durch den vollständigen Ersatz der Hydroxylgruppe durch ein indifferentes Radikal, z. B. Wasserstoff, Chlor, Methyl etc., wodurch eine Gruppe neuer Körper entsteht, deren Ausgangsprodd. *(Rhodine)* von nebenstehendem Typus, die durch Esterifizierung in die neuen Farbstoffe übergeführt werden, ebenfalls unbekannt sind. Die letzteren entstehen aus den einwertigen Phenolen mit unbesetzter Orthostellung durch Kondensation mit Dialkyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäuren, allerdings je nach Wahl des Phenols in mehr oder minder grofser Ausbeute; Phenole, die nicht vorwiegend zur o-, sondern mehr zur p-Kondensation neigen, wie Phenol, o-Kresol etc., lassen neben den gesuchten alkaliunl. o-Kondensationsprodd. vornehmlich alkalilösliche, wohl dem Phenolphtaleïn analog zusammengesetzte Körper entstehen, während andere Phenole, wie z. B. die Naphtole, fast glatt zu den gesuchten alkaliunl. Körpern kondensieren. Dieselben sind als Farbstoffe gänzlich unbrauchbar, gehen aber durch die Esterifizierung, wie bereits gesagt, in solche über, welche tannierten Kattun in seifenechten Tönen anfärben. Die Esterifizierung kann mit Halogenalkyl, Dialkylsulfat oder mit A. und einer Mineralsäure bewirkt werden. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der *Rhodinester aus β- und aus α-Naphtol.* Die salzsauren Salze derselben sind in W. zll.; Sodalsg. bewirkt in der Kälte keine Fällung; erst nach längerer Zeit findet Verseifung unter Abscheidung der Farbbase statt; Färbungen auf tanniertem Kattun bläulichrot. Die Salze des *Rhodinesters aus Phenol* sind ungemein ll., Lsgg. intensiv gelbrot, färben tannierten Kattun ebenso. Analog verhalten sich auch die Ester aus anderen einwertigen Phenolen, wie o-, m- und besonders p-Kresol, sowie das aus dem technischen m-Xylidin entstehende m-Xylenol, ferner p-Chlorphenol etc.



Kl. 22 g. Nr. 115627 vom 20/11. 98. [17/11. 1900].

Anton Averberg, Geestemünde, *Verfahren zur Herstellung eines Flecke tilgenden Mittels.* Um auf Leimfarbenanstrichen befindliche Flecke zu beseitigen und ein Durchschlagen derselben durch den neuen Anstrich zu verhindern, wird die alte Leim-

Digitized by Google

farbe der mit Wasserflecken bedeckten Decke, Verputzwand oder dergl. durch Abspachteln möglichst entfernt und darauf die Decke etc. mit dem durch Mischen von gelöschtem Weifskalk und etwa 20% Essigsäure (von 80%) und 24stündiges Stehenlassen erhaltenen Mittel ein- bis zweimal bestrichen.

Kl. 40a. **Nr. 115972** vom 21/5. 99. [16/11. 1900].

Gilbert Rigg, Bryn Road, Swansea, *Verfahren zur Gewinnung, bezw. Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen.* Zur Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus bei der Zinklaugerei erhaltenen Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Lsgg. hat man letztere bisher zur Trockene gebracht, wobei das Zink als basisches Carbonat zurückbleibt, während Ammoniak u. etwas Ammoniumcarbonat zur Wiederverwendung kondensiert werden (Pat. 318 u. 16570, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 352 u. 15. 91). Verdampfungskosten und unvermeidliche Verluste an Ammoniak sind Übelstände dieses Verf. und werden nach vorliegender Erfindung dadurch vermieden, dafs Zinkoxyd und Zinkcarbonat in der Kälte durch Veränderung des Verhältnisses von Ammoniak zu Kohlensäure in der Lsg. abgeschieden werden. Es hat sich nämlich ergeben, dafs für einen gegebenen NH_3-Gehalt der Lsg. ein gewisser CO_2-Gehalt existiert, bei welchem die Fähigkeit der Lsg., Zink aufzulösen oder in Lsg. zu halten, ihr **Maximum** besitzt, so dafs bei Verstärkung und auch bei Verminderung des CO_2-Gehalts gel. Zinkoxyd und -carbonat ausfallen. Hieraus ergiebt sich das neue Verf. von selbst. Der CO_2-Gehalt wird danach entweder durch Einleiten von CO_2 vergröfsert oder durch Beigabe einer CO_2 bindenden Substanz (z. B. Kalk oder Ätznatron) verringert. Die letztere Ausführungsform hat den Übelstand, fremde Substanzen in die Lsgg. zu bringen; bei ersterer kann sich Ammoniumbicarbonat mit dem Zinkoxyd- etc.-Nd. ausscheiden, was durch Waschen des Nd. aber wiedergewonnen wird. Bei Anwendung einer 14%igen NH_3-Lösung (1,4 kg NH_3 auf 10 l), welche ca. 1,3 kg CO_2 pro 10 l enthält, kann der CO_2-Gehalt bis auf ca. 1,7 kg während der Fällung gesteigert werden, ohne dafs eine wesentliche Auskrystallisation von Ammoniumbicarbonat erfolgt. — Die Fähigkeit, Zink zu lösen, wird in der Lsg. wieder hergestellt, indem man den Überschufs an CO_2 durch Kalk oder dergl. entfernt. Die folgende Tabelle giebt ein Beispiel von 1,2, bezw. 1,4 kg NH_3 auf 10 l enthaltenden Lsgg. mit wechselnden Mengen CO_2, welche die Fähigkeit besitzen, Zn aufzulösen oder in Lsg. zu halten (ausgedrückt in kg ZnO pro 10 l):

Lösung Nr. 1: NH_3 = 1,2 kg pro 10 l		Lösung Nr. 2: NH_3 = 1,4 kg pro 10 l	
CO_2	ZnO	CO_2	ZnO
(Beide in Kilogrammen pro 10 l)		(Beide in Kilogrammen pro 10 l)	
0,6	1,15	1,15	2,13
0,65	1,37	1,25	2,2
0,8	1,54	1,3	2,3 (Max.!)
0,9	1,6	1,4	2,12
0,95	1,73	1,5	2,05
1,1	1,9 (Max.!)	1,6	1,76
1,15	1,86	1,75	1,26
1,3	1,74		
1,35	1,54		
1,5	1,43		

Schlufs der Redaktion: den 3. Dezember 1900.

Digitized by Google

22a. K. 19198. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. K. 18913. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 7/12. 99.

22f. P. 11820. **Kohlensäure**, Verfahren zur Nutzbarmachung der im Leuchtgas enthaltenen —. Richard Pippig und Dr. Otto Trachmann, Kiel. 13/2. 1900.

22g. Sch. 16301. **Laterna-magica-Bilder**, Verfahren zur Herstellung von —. Georg Schmidt, Nürnberg. 28/9. 1900.

38h. B. 27084. **Imprägnieren**, Verfahren zum — von Holz und Faserstoffen Dr. A. Beddies, Berlin. 1/6. 1900.

49l. C. 8466. **Aluminium**, Verfahren zur Herstellung einer fest haftenden starken und dichten Plattierung auf —. Colsman & Co., Werdohl in Westf. 16/8. 99.

53c. L. 14235. **Konservieren**, Verfahren zum — von Fleisch und Fleischsaft. Jens Frederik Olaf Larsen, Kopenhagen. 21/4. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Farben-Chemiker

jüngerer, wird in eine alte südd. **Buntpapierfbk.** ges., um zunächst an zweiter Stelle den technischen Leiter zu unterstützen. **Angenehme, dauernde Stellung.** Bewerber müssen etwas allgemeine Fabrikpraxis haben; Kenntnis der Buntpapierfarben erwünscht. Eintritt jederzeit. Gesuche mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsforderungen unt. **N. O. 2447** an **Rudolf Mosse, Frankfurt a/M.** Diskretion zugesichert.

Das Verfahren zur Darstellung von

Kanarin

D. R.-P. 101804 zu verkaufen oder durch Licenzen zu verwerten gesucht. Interessenten werden um ihre Adressen gebeten sub **K. O. 550** an **Rud. Mosse, Köln.**

R. Friedländer & Sohn in **Berlin, NW. 6,** Carlstrasse 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand 8 ℳ 60 ₰.

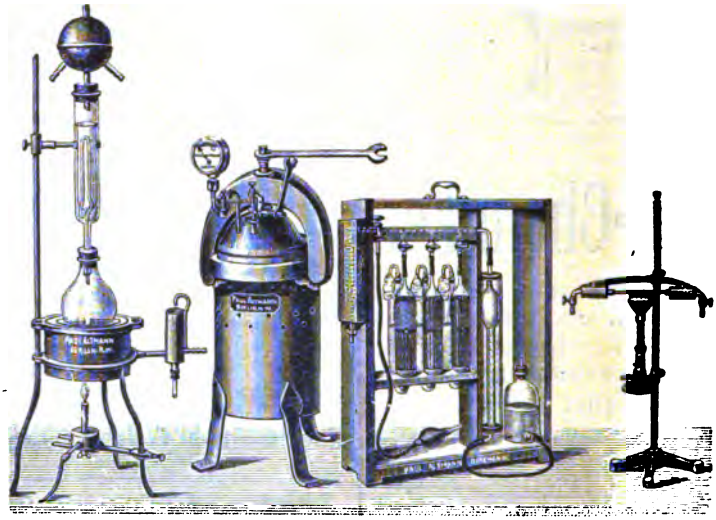
Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 *M.*

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Die **Fabrikate** der **Sanitäts-Porzellan-Manufaktur** **W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.

sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate

zu beziehen.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 26.
S. 1253—1300.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haepcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Heser in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Charles Cornfield Garrard, Zersetzungsspannung geschmolzener und fester Elektrolyte 1253. — A. Hantzsch, Einfluß von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten 1253. — F. Haber, Vorführung neuer Widerstände von W. C. Heraeus 1253. — Berthelot, Bedingungen der chemischen Wirkung der stillen elektrischen Entladung 1254. — H. Goldschmidt, Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen 1255.

Anorganische Chemie. Edmund Ernyei, Über den Tellurwasserstoff 1255. — Otto Ruff, Zur Kenntnis des Jodstickstoffs 1255. — F. Fittica, Umwandlung von Phosphor in Antimon 1256. — C. Montemartini und U. Egidi, Phosphate des Wismuts 1256.

Organische Chemie. P. Petrenko-Kritschenko, Konfiguration der fetten Verbindungen 1256. — Johannes Wislicenus, Über die geometrisch-isomeren Dimethyläthylene etc. 1257. — Stephan Maximowitsch, Über den fünfatomigen Alkohol aus Methyldiallylcarbinol 1261. — Elmer P. Kohler, Das Molekulargewicht von Aluminiumverbb. 1261. — Marcel Delépine, Acetale mehrwertiger Alkohole 1261. — Joseph Torrey jr. und Otis Fisher Black, Über einige Derivate des α-Nitro-β-dinitropropionaldehyds 1262. — Ch. Moureu und R. Delange, Spaltung der Ketone mit Acetylenbindung durch Alkalien 1262. — L. Bouveault und A. Wahl, Konstitution der Nitroderivate des Dimethylakrylsäureäthylesters 1263. — Aristarch Pokrowsky, Über die β-Methyläthyläthylenmilchsäure 1264. — Sinovius Talanzeff, Über die Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure 1264. — Adolf Jolles, Zur Kenntnis der Hippursäure 1264. — Em. Bourquelot u. H. Hérissey, Über die gleichzeitige Gegenwart von Saccharose und Gentianose etc. 1264. — Henry L. Wheeler und Guy K. Dustin, Über die Molekularumlagerung von disubstituierten Thioncarbaminsäureestern: Derivate der Phenylimidothiokohlensäure und Thiosemicarbazinsäureester 1264. — A. Miolati, Über die Konstitution der Nitroprussidverbb. 1267. — Br. Pawlewski, Neue Bildungsweise von Kanarin 1267. — G. Gustavson, Einwirkung des Broms auf Trimethylen 1267. — Aaron Merzbacher und Edgar F. Smith, Die elektrolytische Oxydation des Toluols 1268. — W. Grothe, Anilide von Alkylsulfonessigsäuren 1268; Einwirkung von Kaliumsulfhydrat etc. auf Chloracetylanilide 1269. — G. Frerichs und H. Beckurts, Einwirkung von Kaliumrhodanid 1270. — A. Tschirch u. E. Brüning, Unterss. über die Sekrete 1270. — Guido Maldotti, Über das Trinitrothymol etc. 1271. —

Digitized by Google

Emmet Reid, Die Hydrolyse von Säureamiden 1271. — L. Balbiano, Über das Bromfenchon 1272. — Giuseppe Testoni, Über die in der Galangawurzel enthaltenen krystallinischen Substanzen 1273. — Heinrich Walbaum, Zur Kenntnis des Neroliöles 1274. — H. v. Soden und W. Rojahn, Bestandteile des westindischen Sandelholzöles 1274. — M. Gomberg, Darstellung von Triphenylchlormethan 1275; Ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff: Triphenylmethyl 1275. — Hugo Weil, Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase 1275. — Marussia Bakunin, Bildung der Indone etc. 1276; Über die Oxyphenylzimmtsäure 1278. — Schlagdenhauffen und Reeb, Über ein neues Glucosid aus Erysimumsamen 1278. — G. Guérin, Über einen charakteristischen Unterschied des Eieralbumins, der Serine und Serumglobuline 1278.

Physiologische Chemie. Alexandre Hébert, Notiz über den Pflanzensaft 1278. — Walter Bräutigam, Über das Tiliadin 1279. — Eug. Charabot, Bildung der Terpenverbb. in der Geraniumpflanze 1279. — J. Formánek, Der Farbstoff der roten Rübe etc. 1279. — A. G. Perkin und E. J. Wilkinson, Der Farbstoff der Blüten von Delphinium consolida 1279. — C. J. Koning, Die Veränderung der Chromatophoren etc. durch Enzyme 1279. — Th. Schloesing junior, Über den Gaswechsel zwischen den ganzen Pflanzen und der Atmosphäre 1280. — Léon Meunier, Quantitative Bestimmung des Labfermentes im Magensaft 1280. — Joseph Nerking, Lösungsvermögen von Seifen für fettlösliche Farbstoffe 1280.

Gärungschemie und Bakteriologie. S. Rohn, Kornhefe als Nahrungs- und Genufsmittel etc. 1281. — V. Martinand, Gegenwart des Invertins etc. in den Trauben 1281. — Hugo Ortloff, Der Einfluſs der Kohlensäure auf die Gärung 1282. — Ed. v. Freudenreich, Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von aufsen nach innen? 1282. — R. H. Saltet, Über Reduktion von Sulfaten in Brackwasser durch Bakterien 1282. — L. Heim, Bedeutung der Bakteriologie bei der Lebensmittelkontrolle 1283.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. O. Krőhnke, Wasserenteisenung etc. 1283. — George F. Jaubert, Über die Regeneration einer begrenzten Luftmenge mittels Natriumdioxyd 1283. — Desgrez und Balthazard, Regeneration einer begrenzten Luftmenge mittels Natriumdioxyd 1283. — Erwin Kobrak, Die Bedeutung des Milchthermophors für die Säuglingsernährung 1283. — L. Fürst, Hat Fleischextrakt Nährwert? 1284. — C. Ehrmann u. K. Kornauth, Über neuere Nährpräparate 1284. — E. Pfuhl, Über die Messung der Temperaturzunahme in Fleischkonserven, die in Kompressionskesseln sterilisiert werden 1284. — H. Bischoff und M. Wintgen, Beiträge zur Konservenfabrikation 1285.

Medizinische Chemie. Wendelstadt, Bestimmung der Phenylschwefelsäure im Harn bei Troponaufnahme 1285. — Heinrich Stein, Erfahrungen über Fersan 1286. — Theodor Lohnstein, Über die Dauer der Hefegärung in zuckerhaltigen Urinen 1286.

Pharmazeutische Chemie. H. J. Möller, Über gefärbte Gläser 1286. — Karl Hock, Über Tannopin 1287.

Mineralogische und geologische Chemie. G. A. Goyder, Sulvanit, ein neues Mineral 1287. — J. E. Hibsch, Zur Geologie des böhmischen Mittelgebirges 1287. — H. Dufet, Das neue Mineral Caeruleït 1287. — F. Ryba, Zur Genesis der Chromeisenerzlagerstätte bei Kraubat in Obersteiermark 1288. — A. Osann, Versuch einer chemischen Klassifikation der Eruptivgesteine 1288. — G. Arth, Ein Fall der schnellen Umwandlung von Holz in eine den fossilen Brennstoffen ähnliche Substanz 1289. — E. Ludwig und Th. Panzer, Über die Gasteiner Thermen 1290.

Analytische Chemie. F. W. Küster und A. Thiel, Bestimmung der Schwefelsäure 1290. — G. S. Fraps und J. A. Bizzell, Zur Bestimmung des Proteïnstickstoffs 1290. — A. A. Blair, Bestimmung des Kohlenstoffs 1291. — Karl Seubert, Jodometrische Bestimmung der Chromsäure 1291. — Karl Seubert u. A. Henke, Einwirkung von Kaliumdichromat auf Kaliumjodid 1291. — W. F. Hillebrand und H. N. Stokes, Der relative Wert der Mitscherlich'schen und der Fluorwasserstoffmethode etc. 1292. — Philip E. Browning u. John B. Hartwell, Die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt etc. 1292. — Willenz, Zur Bestimmung des Bleies im Bleiglanz 1292. — Ch. A. Peters, Volumetrische Bestimmung des Kupfers als Oxalat etc. 1292. — Max Ruegenberg u. Edgar F. Smith, Die Trennung von Wolframtrioxyd und Molybdäntrioxyd 1293. — R. Grassini, Zur Notiz über eine neue Farbenreaktion des Alkohols 1293. — H. Pellet, Eine Fehlerquelle beim Nachweis von Salicylsäure in Wein 1293. — Gerock, Ferrisalicylat als Indikator für Acidimetrie 1294. — S. P. Mulliken und Heyward Scudder, Der Nachweis von Methylalkohol in Mischungen 1294. — Alexander von Pohl, Kryoskopische Prüfung der Arzeneimittel 1294. — Henri Lasne, Zur Bestimmung der Trockensubstanz 1294. — Karl Dieterich, Zur Unters. von Wachs 1295. — M. Tortelli u. R. Ruggeri, Über das Öl etc. 1295. — E. Salkowski, Erwiderung 1296. — E. Pflüger, Antwort auf die Erwiderung des Herrn Dr. E. Salkowski (Glykogenanalyse nach Pflüger-Nerking betreffend) 1296. — J. Bellier, Ein neuer Weinfarbstoff etc. 1296. — Pum u. K. Micko, Künstliche Färbung von Orangen 1297. — Ferdinand Jean, Die quantitative Bestimmung der Gerbsäure etc. in Gerbbrühen 1298. — G. A. Le Roy, Zur Unters. von Steinkohlenbriketts 1298.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 26.** **26. Dezember.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Charles Cornfield Garrard, *Über die Zersetzungsspannung geschmolzener und fester Elektrolyte.* (Kurzes Ref. nach Z. f. Elektrochemie siehe C. **99**. II. 857.) In einem Nachtrag bemerkt der Vf. zu der Kritik von A. HELFENSTEIN u. R. LORENZ (Z. anorg. Ch. **23**. 110. 255; C. **1900**. I. 893) über seine Beobachtungsmethode, daſs seine Versuchsbedingungen ganz andere waren, als die von diesen Herren zu Grunde gelegten, indem Vf. nur mit Strömen von $^1/_{1000}$—$^1/_{100}$ Ampère arbeitete, bei denen der Reststrom nur einen ganz unbedeutenden Betrag erreichte. (Z. anorg. Ch. **25**. 273—312. 10/11. [23/7.].) RUFF.

A. Hantzsch, *Über den Einfluſs von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten.* Die Existenz mancher *additioneller Verbindungen* von Elektrolyten mit Nichtelektrolyten ist bekannt. Ob solche Verbb. auch in wss. Lsg. existieren, suchte Vf. durch Leitfähigkeitsbestimmungen an den entsprechenden wss. Lgg. zu entscheiden; — ein starker Rückgang der Leitfähigkeit einer beide Komponenten enthaltenden Lsg. im Vergleich zu der des reinen Elektrolyten kann nur so erklärt werden, daſs die in rein wss. Lsg. bestehenden Ionen als Elektrolyten durch B. der oben angedeuteten Verbb. partiell verschwinden.

Es hat sich ergeben, daſs die Salze der Alkali- u. Erdalkalimetalle, sowie starke SS. und Basen in wss. Lsg. gegen Harnstoff und Thioharnstoff fast vollständig indifferent, gegen kleinere Mengen A., Ä., Aceton, Urethan, Pyridin und Ammoniak ziemlich indifferent sind. Silbernitrat dagegen, das an sich leicht komplexe Ionen bildet, zeigt in Ggw. von Thioharnstoff und Pyridin sehr starke Verminderung des Leitfähigkeitsvermögens seiner wss. Lsg. (ca. 30%), während Harnstoff, Urethan u. a. diese nur wenig ändern. Um diese Erscheinung zu erklären, hält Vf. die B. komplexer Ionen mit geringerer Wanderungsgeschwindigkeit für das Wahrscheinlichste. Er faſst in Anlehnung an die WERNER'sche Theorie von der Dissociation der Metallsalze *Ionen* in wss. Lsg. auf als Verbb. mit W. nach unbestimmten Verhältnissen — z. B. $Ag(OH_2)_n$, welches durch Zusatz von Pyridin in die Ionen $Ag\overset{O(H_2)_m}{(Py)_x}$ von geringerer Beweglichkeit übergehe. Eine weitere Erklärung solcher Verbb. sucht Vf. auch in der Affinität mancher Schwermetallsalze zu Schwefel und Stickstoff.

Die Leitfähigkeit von Mangansalzen wurde durch H_2S gar nicht, und diejenige von Natronlauge durch Acetylen nur in sehr geringem Maſse beeinfluſst. (Z. anorg. Ch. **25**. 332—40. 10/11. [19/8.] Univ.-Lab. Würzburg.) RUFF.

F. Haber, *Vorführung neuer Widerstände von W. C. Heraeus.* HERAEUS hat Widerstände aus Steingut mit einer Platinsiliciumdecke hergestellt, die nominell bei 1 Ohm eine Maximalbelastung von 1,55, bei 100 Ohm eine solche von 0,22 Ampère vertragen, in Wirklichkeit aber vorübergehend weit stärker überlastet werden können. Dabei zeigen sie auch groſse Beständigkeit gegen ätzende Fll. und Gase. Sie lassen sich mit zusammenhängender Decke bis zu 150 Ohm stark herstellen, mit spiralig eingelassener oder fadenförmig herumgewickelter leitender Schicht bis zu 7000 Ohm.

Digitized by Google

(VII. Hauptvers. der D. Elektrochem. Ges. Zürich. [6/8.*]; Z. f. Elektrochemie 7. 269—70. 8/11.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Über die Bedingungen der chemischen Wirkung der stillen elektrischen Entladung.* Chemische Rkk. infolge dunkler elektrischer Entladungen kommen zustande 1. in Apparaten wie der gewöhnliche Ozonapp. durch die Potentialdifferenzen, die von einem Induktionsapp., einer Elektrisiermaschine oder einer Batterie ausgehen, 2. durch die atmosphärische Elektrizität zwischen Luftschichten verschiedener Höhe oder zwischen einer Luftschicht von bestimmter Höhe und dem Erdboden, 3. durch die infolge einer Verschiedenheit der Temperatur auftretenden Potentialdifferenzen. Die chemischen Rkk., die durch dunkle elektrische Entladungen hervorgerufen werden, sind teils endotherm, wie die B. von Ozon, von Acetylen aus anderen KW-stoffen, die Zers. von W., Ammoniak, Kohlendioxyd, die B. von Ammoniumnitrit aus Stickstoff und W., teils exotherm, wie die Polymerisation des Acetylens, die B. des W. der Salpetersäure und des Ammoniaks aus den Elementen. Immer wird eine gewisse Arbeit durch die Elektrizität geliefert, die bei den exothermen Rkk. nur eine Anfangsarbeit zu sein braucht. Die Größe dieser Arbeit ist bei den verschiedenen Rkk. verschieden und demgemäß auch die Höhe der hierzu nötigen Spannungsdifferenz.

Schon unter dem Einfluß einer Spannung von 7 Volt erfolgt die Bindung von freiem Stickstoff durch Kohlehydrate und die B. von Ozon aus freiem Sauerstoff. Auch die Polymerisation des Acetylens erfordert nur geringe Spannungen. Höhere Spannungen erfordert die B. von Ammoniak u. von Stickoxyden aus den Elementen. Letzterer Umstand ist bei der Bereitung von Ozon von Wichtigkeit, da man nur bei niedrigen Spannungen ein von Stickoxyden freies Prod. aus atmosphärischer Luft erhält. Auch die B. von Acetylen und freiem Wasserstoff aus anderen KW-stoffen und die Zers. des Kohlendioxyds erfordert höhere Spannungen. Doch lassen sich diese Rkk. noch mit Hilfe der Spannungen durchführen, die ein von 6—8 Bunsenelementen gespeister Rhumkorff von 50 cm liefert. Höhere Spannungen als diese erfordert die B. von Ammoniumnitrit aus Stickstoff und W.; noch höhere die B. von W. aus Knallgas und die höchsten, bei denen fast schon Funkenentladungen erfolgen, die Zers. des W. in seine Elemente.

Für viele Rkk. genügt schon die atmosphärische Elektrizität. Bei heiterem Wetter besteht zwischen zwei Luftschichten, die nur einen Meter voneinander entfernt sind, eine Potentialdifferenz von 20—30 Volt, bei Regen von etwa 500 Volt. Bei bewegter Luft kommen Schichten aus verschiedener Höhe, also von sehr verschiedener Spannung in nähere Berührung, ohne sich doch sofort vollständig zu vermischen. In dem zwischen zwei solchen Schichten sehr verschiedenen Potentials befindlichen, oft sehr kleinen Raum herrschen also Bedingungen, die zur B. von Ozon und zu ähnlichen Rkk., die wenig Spannung erfordern, führen können. Auch Pflanzen selbst von geringer Höhe und namentlich Berge geben bei ruhiger und besonders bei bewegter Luft Gelegenheit für Rkk. infolge der Potentialdifferenz zwischen dem Erdboden und den höheren Luftschichten. Die natürliche B. von Ozon kann auf diesem Wege leicht erklärt werden. Die Fixation von Stickstoff durch Cellulose infolge atmosphärischer Elektrizität hat der Vf. nachgewiesen. Daß bei höheren atmosphärischen Spannungen, wie sie im Sankt-Elmsfeuer zu Tage treten, noch kräftigere Rkk. möglich sind, ist leicht ersichtlich.

Elektrische Felder bilden sich, wenn Temperaturverschiedenheiten zwischen verschiedenen Teilen eines Gases herrschen, namentlich bei bewegtem Gase. Auch hier ist Gelegenheit zur B. dünner, als Dielektrika wirksamer Schichten zwischen Gasschichten sehr verschiedener Temperatur und deshalb verschiedener Spannung gegeben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß viele Dissociationserscheinungen, die man durch

Digitized by Google

plötzliche Abkühlung von sehr heifsen Gasen mittels des heifs-kalten Rohres nachweisen wollte, erst durch dieses mit W. gekühlte, in ein h. Gas eingeführte Rohr infolge der damit verbundenen Spannungsdifferenzen erzeugt worden sind. TROOST und HAUTEFEUILLE glaubten, durch das heifs-kalte Rohr den Nachweis zu liefern, dafs beim Erhitzen von Sauerstoff Ozon entsteht; es ist möglich, dafs hier erst die Einführung des Rohrs die B. des Ozons bewirkt hat. Ebenso ist es möglich, dafs die Ggw. des Ozons in den Gasen, die man aus einer Flamme absaugt, auf den dabei auftretenden elektrischen Entladungen beruht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 772—81. [12/11.*].) BODLÄNDER.

H. Goldschmidt, *Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen.* Bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols und anderer Nitroverbb. in alkoholisch-alkalischer Lsg. wurde beobachtet, bei welcher kleinsten Stromstärke eben die Entwickelung von Wasserstoff eintrat. Die Stromstärke in diesem Punkte ist der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Nitrokörper und dem elektrolytisch entladenen, aber noch nicht gasförmig entwickelten Wasserstoff proportional. Es war anzunehmen, dafs diese Stromstärke der Konzentration des Nitrokörpers proportional sein würde. Es ergab sich aber, dafs sie ihrer $^2/_3$ten Potenz proportional ist, welches Ergebnis auch bestehen blieb, als die Grenzstromstärke auf elektrometrischem Wege festgestellt wurde. Das läfst darauf schliefsen, dafs der Reduktionsvorgang nur an der Oberfläche der Platte, da, wo Metall und Fl. zusammenstofsen stattfindet. — In der Debatte macht NERNST darauf aufmerksam, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar an der Elektrode unendlich grofs ist, und dafs, was GOLDSCHMIDT gemessen hat, nur die Diffusionsgeschwindigkeit des Nitrokörpers ist. LORENZ berichtet über Verss. über die Abhängigkeit des Verhältnisses von abgeschiedenem Kupfer zu abgeschiedenem Wasserstoff bei der Elektrolyse einer Lsg. von freier Schwefelsäure und Kupfersulfat von der Stromstärke u. der Konzentration an beiden Elektrolyten. (VII. Hauptvers. der D. Elektrochem. Ges. Zürich. [6/8.*]; Z. f. Elektrochemie **7**. 263—69. 8/11.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Edmund Ernyei, *Über den Tellurwasserstoff.* Den im reinen Zustand bislang nicht bekannten *Tellurwasserstoff* gewann Vf. nach mancherlei vergeblichen Verss. elektrolytisch in der Weise, dafs er das Tellur als negativen Pol bei 15—20° in einem besonderen App. mit einem 220 Volt starken Strom in 50%ig. Schwefelsäure elektrolysierte. Es gelang so, 94—95%igen Tellurwasserstoff zu erhalten, welcher durch Abkühlung mit Kohlensäure zu nadelförmigen, citronengelben Krystallen erstarrte, welche bei ca. — 54° zu einer grünlichgelben Fl. schmolzen. Farbloses, sehr unangenehm riechendes, giftiges Gas, zers. sich rasch selbst in zugeschmolzenem Glasrohr unter 0°, brennt mit heller, blauer Flamme, ist in W. zl., wird aber durch Luft sofort zers. In alkalische Lsgg. geleitet, bildet er *Telluride*; eine Kaliumtelluridlsg. scheidet in Berührung mit Luft das *Tellur* in langen, nadelförmigen Krystallen aus. Der Tellurwasserstoff reduziert $FeCl_3$, $HgCl_2$, J- u. Br-Lsgg. Die DD. wurde nach DUMAS' Methode bei + 2—3° bestimmt und auf Wasserstoff bezogen = 65,1 gefunden, auf Luft = 4,49. Sein Molekulargewicht ist also TeH_2 = 129,6. (Z. anorg. Ch. **25**. 313—17. 10/11. [4/8.] Chem Inst. der Univ. Budapest.) RUFF.

Otto Ruff, *Zur Kenntnis des Jodstickstoffs.* Zur Aufklärung der *Konstitution des Jodstickstoffs* hat Vf. einerseits die Einw. von Jod auf Natriumamid in flüssigem Ammoniak, andererseits diejenige von Jod auf flüssiges Ammoniak allein untersucht. Als Kältebad diente durch flüssige Luft gekühlter A., mit dem sich Temperaturen bis zu — 95° erzielen lassen.

Digitized by Google

Es ergab sich, daſs bei der Einw. von Jod auf flüssiges NH_3 selbst bei $-80°$ ein *Jodstickstoff* gebildet wird, dessen Zus. dem Atomverhältnis $N_3 : J_3$ entspricht, u. der daneben je nach der Temperatur verschiedene Mengen Krystallammoniak enthält. Vf. isolierte die folgenden vier *Verbindungen*: $NJ_3 + 12NH_3$; $NJ_3 \cdot 3NH_3$; $NJ_3 \cdot 2NH_3$ u. $NJ_3 \cdot NH_3$. Die erste derselben bildet sich bei etwa $-60°$ u. krystallisiert in grünlich schillernden, braunroten Blättchen; die letzten drei Verbb. sind bereits von HUGOT (S. 835) isoliert u. beschrieben worden, u. Vf. schlieſst sich dessen Angaben auch bezüglich der Konstitution des Jodstickstoffs als $NJ_3 \cdot NH_3$ an.

Bei der Einw. von Jod auf Natriumamid in flüssigem Ammoniak bildet sich zuerst eine *Verbindung* Na_2NJ_3, welche durch weiteren Jodzusatz in oben genannte Jodstickstoffammoniakverbb. übergeführt wird, entsprechend den Gleichungen:

$$3NaNH_2 + 4J = Na_2 : N : J_3 + NaJ + 2NH_3;$$
$$Na_2 : N : J_3 + 2J + NH_3 = NJ_3 : NH_3 + 2NaJ.$$

Vf. schlieſst daraus, daſs mindestens das eine der beiden Stickstoffatome des Jodstickstoffs **fünfwertig** ist und schreibt deshalb dessen Formel als $NJ_3 : NH_3$, resp. $NJ_3 : NH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3025—29. 12/11. [19/10.] I. Chem. Lab. der Univ. Berlin.) RUFF.

F. Fittica, *Über die Umwandlung von Phosphor in Antimon*. Vf. zerreibt 1,3 g Ammoniumnitrat erst mit 1,05 g Ammoniumcarbonat, dann mit 2,75 g Kaliumnitrit, mischt in kleinen Anteilen 1,5 g amorphen Phosphor zu, bringt die Mischung in ein weites Rohr u. rührt sie mit W. zu einem dünnen Brei an. Unter Durchleiten von feuchter CO_2 erhitzt er erst auf 50—60° — dabei bildet sich nur Arsen — alsdann nach Zusatz einiger Tropfen W. weiter auf 80—90° — dann ist ein Gemenge aus gleichen Teilen Arsen und Antimon entstanden — und endlich auf 120—125°. Das Endprod. dieser Rk. ist *Antimonphosphor* und Antimon, welches nach Vf. vierwertig ist u. nach Vf.'s früheren Erörterungen bezüglich des Arsens die Formel: $\begin{matrix} P{=}N{-}O \\ | \\ P{=}N{-}O \end{matrix}$ haben muſs. — Analytische Daten werden nicht gegeben. (Chem.-Ztg. **24**. 991 bis 992. 14/11.) RUFF.

C. Montemartini und **U. Egidi**, *Über die Phosphate des Wismuts*. Entgegen den Angaben anderer Forscher stellten Vff. fest, daſs von den drei theoretisch möglichen neutralen Phosphaten des Wismuts nur das *Orthophosphat*, $BiPO_4$, existenzfähig u. relativ beständig gegen W. ist. Jedoch erleidet auch dieses Salz im Gegensatz zu der Annahme von CAVEN und HILL (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 29; C. **97**. I. 537) bei längerer Einw. von W. mehr oder weniger Zers. Verss., aus Wismutsalzen durch Fällen mit Natriumpyro- oder -metaphosphat die entsprechenden Salze $Bi_4(P_2O_7)_3$, resp. $Bi(PO_3)_3$ zu erhalten, ergaben, daſs diese vielleicht intermediär entstehenden Salze schon beim Waschen mit W. sich in das Orthophosphat verwandeln. Auch die verschiedenen basischen aus Legg. bereiteten Wismutphosphate halten Vff. für Prodd. mehr oder weniger weit vorgeschrittener Hydrolyse des neutralen Orthophosphats. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 377—81. 1/11. [20/7.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH.

Organische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko, *Zur Frage über die Konfiguration der fetten Verbindungen* (vergl. Seite 28 und 664). Vf. führt noch einige Beispiele an, die nach seiner Meinung die KRAFFT'sche Hypothese von der Gleichheit der *Konfiguration fetter und hydroaromatischer Verbindungen* zu erschüttern geeignet sind; vor allem die Indifferenz *cyklischer Ketone* gegen Bisulfitlsg. und der Umstand, daſs die *alipha-*

Digitized by Google

tischen Dicarbonsäuren mit steigender Kohlenstoffzahl gleichförmig an Stärke abnehmen, obwohl bei der von KRAFFT angenommenen Annäherung der Kohlenstoffatome 1—5 u. 1—6 die entsprechenden SS. eine Steigerung der Stärke zeigen sollten. (J. pr. Chem. [2] **62**. 315—20. 19/10. Odessa. Univ.) RASSOW.

Johannes Wislicenus, *Über die geometrisch-isomeren Dimethyläthylene, ihre Bromderivate und β-gebromten Monocarbonsäuren.* Bei einer Unters. der geometrisch-isomeren Brompseudobutylene durch O. HÖLZ (Diss. Leipzig 1888; LIEBIG's Ann. **250**. 230; C. **89**. I. 416) ergab es sich, daſs das zentrisch-symmetrische Bromdimethyläthylen (I.) sich sehr viel schwerer durch Einw. von alkoh. KOH in Krotonylen (Dimethylacetylen), $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$, überführen ließ, als das Bromwasserstoffkrotonylen oder plansymm. Bromdimethyläthylen (II.). Für diese Modifikation gab HÖLZ den Kp. zu 83—84°, für jene Kp. 90—91° an.

I. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot H \\ \| \\ Br \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot H \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot Br \end{matrix}$

Augenscheinlich die gleichen Verbb. erhielt später PÜCKERT (Diss. Leipzig 1889; LIEBIG's Ann. **250**. 240; C. **89**. I. 417) beim Erwärmen der wss. Lagg. der Na-Salze des Tiglin- und Angelikasäuredibromürs, wobei letzteres das zentrisch-symm. Bromdimethyläthylen lieferte; für dieses wurde aber der Kp. etwas niedriger, zu 86—88°, bestimmt. Dieser Widerspruch in den Angaben, der noch dadurch gesteigert wurde, daſs für ein aus Hydrojodtiglinsäure dargestelltes Monobrompseudobutylen (s. später) der Kp. zu 89—94° beobachtet wurde, sowie ferner die Angabe von FAWORSKY, daſs reines Dimethylacetylen bei 27—28° siede, während HÖLZ in Übereinstimmung mit einer älteren Angabe WÜRTZ's den Kp. zu 18° bestimmt hatte, legten eine Revision der HÖLZ'schen Arbeit nahe, die nunmehr zu voller Aufklärung aller Unsicherheiten geführt hat.

I. Derivate des Pseudobutylendibromürs und Bromwasserstoffkrotonylens von **Johannes Wislicenus** und **Paul Schmidt**. 1. *Pseudobutylendibromür* u. *Monobrompseudobutylen.* Die Darst. des Pseudobutylens erfolgte nach der Methode von LE BEL u. GREENE durch Eintropfen von Isobutylalkohol in geschmolzenes $ZnCl_2$; das vom gleichzeitig gebildeten Isobutylen befreite Pseudobutylen wurde in vorgelegtes, abgekühltes Brom geleitet. Das so erhaltene Bromid ist nicht einheitlich, sondern ein Gemenge isomerer Verbb.; unter steter geringer HBr-Abspaltung geht die Hauptmenge bei 157—159° über, größere Anteile noch einige Grade unterhalb und oberhalb dieser Temperatur, sehr geringe Mengen unterhalb 150° und oberhalb 165°. Weitaus die Hauptmenge besteht aus den *symm. Dimethyläthylendibromüren*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, neben denen wahrscheinlich auch etwas Butylendibromür, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (jedoch höchstens 1,5% des Gesamtgewichtes der Hauptfraktion) vorhanden ist. Über das zwischen den beiden geometrisch-isomeren symm. Dimethyläthylendibromüren obwaltende Mengenverhältnis ließen sich durch Ermittelung der durch überschüssige, alkoh. KOH abspaltbaren Brommengen Anhaltspunkte gewinnen. Danach ergiebt sich, daſs die Hauptmenge des Pseudobutylendibromürs etwa zu einem Drittel in das plansymmetrische, zu zwei Dritteln in das zentrisch-symm. Bromdimethyläthylen übergeht. Nimmt man an, daſs alle in Betracht kommenden Vorgänge im wesentlichen glatt verlaufen, so ergiebt sich für das aus Isobutylalkohol u. schmelzendem $ZnCl_2$ entstehende Pseudobutylen ein Mischungsverhältnis von etwa einem Drittel zentrisch-symm. u. zwei Dritteln plansymm. Dimethyläthylen, wonach die früher ausgesprochene Ansicht, das Pseudobutylen sei die plansymm. Verb., etwas zu modifizieren ist. Daſs das durch Behandlung des Pseudobutylendibromürs mit mehr als 1 Mol. KOH entstehende Monobrompseudobutylen ein Gemisch isomerer Verbb. ist, geht auch daraus hervor, daſs der Kp. desselben

Digitized by Google

niemals einheitlich ist, daſs er je nach den angewendeten relativen Ingredienzmengen, nach der Art der benutzten Reinigungsmethoden, Dauer und äuſseren Bedingungen der Aufbewahrung ziemlichen Schwankungen unterworfen ist.

2. Das *reine zentrisch-symm. Bromdimethyläthylen* I. läſst sich aus dem Gemische der Isomeren isolieren, wenn man seine Eigenschaft, von Alkali schwerer als das Stereoisomere angegriffen zu werden, benutzt. Man gelangt zum Ziele, wenn man Pseudobutylendibromür vom Kp. 158—159° in Druckflaschen mit $1^1/_2$ Mol. KOH in 15%ig. alkoh. Lsg. behandelt und schlieſslich noch 1 Stunde lang auf 100° erhitzt; nach Entfernung der entstandenen Gase siedet das durch W. abgeschiedene und zunächst bei 200 mm Druck destillierte Öl (D^{20}_4. 1,3206) hauptsächlich bei 94°, so daſs der Kp. des reinen zentrisch-symm. Bromdimethyläthylens sicher nicht tiefer liegt als bei 93—94°. Wiederholtes Destillieren drückt auch hier den Kp. herunter, während gleichzeitig die Zersetzbarkeit beim Erhitzen mit alkoh. KHO gröſser wird. Diese Veränderung der reinen Verb. findet übrigens wie bei der Dest., so auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur statt; dabei ist eine wesentliche Beschleunigung der Umwandlung in die leichter spaltbare plansymm. Verb. bei Anwesenheit von etwas freiem HBr, sowie durch Tages- oder Sonnenlicht zu bemerken.

3. *Äthylacetylen* und *Dimethylacetylen* aus Pseudobutylendibromür. Das rohe Pseudobutylendibromür liefert beim Erhitzen mit mehr als 1 Mol. KOH in alkoh. Lsg. stets auch gewisse Mengen der KW-stoffe C_4H_6, im wesentlichen Dimethylacetylen (Krotonylen), $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$, sowie geringe Mengen Äthylacetylen. Um diese zu gewinnen, werden die Röhren oder Druckflaschen erst nach starker Abkühlung geöffnet; der Inhalt wird mit eiskaltem W. versetzt u. aus lauwarmem Wasserbade das Gasgemenge in auf —17° abgekühlte alkoh. $AgNO_3$-Lsg. abdestilliert. Es fällt Äthylacetylensilbernitrat, $C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot Ag_2NO_3$, aus, das bei gelindem Erwärmen mit starker HCl Äthylacetylen als farblose, äuſserst leicht bewegliche Fl., Kp. +17 bis 18°, liefert. Aus der vom $AgNO_3$-Nd. abfiltrierten Lsg. wird nach Zusatz von W. das Dimethylacetylen abdestilliert, das, sorgfältig getrocknet, bei 27,2—27,6° übergeht. Die Angabe Faworsky's, daſs das aus Monobrompseudobutylen und 2 Mol. KOH in 18%ig. alkoh. Lsg. bei 170—180° erhaltene Reaktionsprod. nur aus Dimethylacetylen bestehe, ist nicht absolut richtig, es enthält vielmehr noch unter 25° Siedendes; daſs auf diesem Wege dargestellte Dimethylacetylen sott ebenfalls bei 27,2—27,6°.

Eine Trennung der beiden Isomeren durch ammoniakalische AgCl-Lsg. ist, besonders bei groſsem NH_3-Überschusse nicht durchführbar.

4. *Plansymmetrisches Bromdimethyläthylen.* B. bei einstündigem Schütteln von 1 Vol. Krotonylen mit 3 Vol. bei 0° gesättigter HBr; dabei entsteht nur wenig Äthylmethylketendibromid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ (Vf. nennt die KW-stoffradikale der zweiwertigen AA. *Alkene*, die der Aldehyde *Aldene* und die der Ketone *Ketene*), Kp. 144—145°. Angenehm riechendes Öl, Kp. 83,5—84,5°; D^{20}_4. 1,3152. Bei längerem Stehen, besonders im Lichte, spaltet es HBr ab und nimmt dann unangenehmen Geruch an; dabei tritt, umgekehrt wie beim zentrisch-symm. Isomeren, geringe Erhöhung des Kp. und abnehmende Zersetzbarkeit durch Alkali ein. Die beiden Stereoisomeren wandeln sich also, besonders bei Ggw. freien Bromwasserstoffs, bei längerem Stehen an hellem Orte teilweise in einander um, und zwar die zentrisch-symm. höher sd. Modifikation bedeutend reichlicher in die leichter flüchtige, als diese in jene.

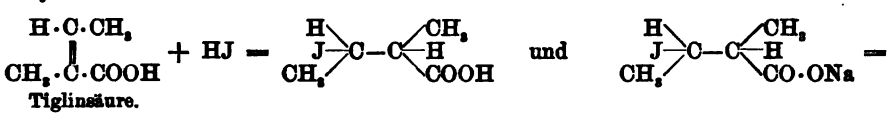
5. Bromverbindungen des Dimethylacetylens. *Plansymm. Dimethylacetylendibromür.* B. durch Eintropfen einer CS_2-Lsg. von 1 Mol. Brom in eine gekühlte und dunkel gehaltene Lsg. von Dimethylacetylen in CS_2. Öl, Kp_{740}. 146—146,5°; geht durch überschüssiges Brom in *Dimethylacetylentetrabromür*, $CH_3(Br)_2C \cdot C(Br)_2CH_3$, F. 243° (Faworsky giebt 230° an) über. *Zentrisch-symm. Dimethylacetylendibromür.*

Digitized by Google

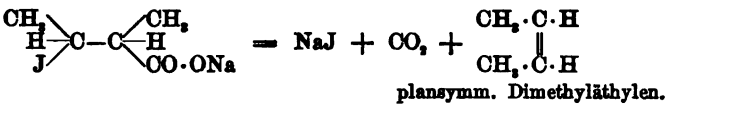
B. aus Dimethylacetylentetrabromür in alkoh. Lsg. und Zn-Staub. Schweres Öl, Kp. 149—150°; liefert mit Brom bei 243° schm. Tetrabromür. Läfst sich auch aus *β-β-γ-Tribrombutan*, $CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ (aus Monobrompseudobutylen und Brom), Kp. 204—208° (geringe Zers.), Kp_{11}. 83—85°, durch Eintropfen in Na-Äthylatlsg. und schliefsliches Erwärmen im Wasserbade erhalten, doch scheint dabei, dem Kp. 147,5—149° nach, ein Gemisch der beiden stereoisomeren Modifikationen zu entstehen.

Bei der Einw. von Zn-Staub auf die in A. gel. Dimethylacetylendibromüre konnte die schon von Hölz gemachte Beobachtung, dafs die beiden Modifikationen unter gleichen Bedingungen verschieden leicht durch Zn-Staub entbromt werden, und zwar die plansymm. schneller als die zentrisch-symm., bestätigt werden. Immerhin sollen die Verss. gelegentlich unter Benutzung ganz frischer Präparate wiederholt werden.

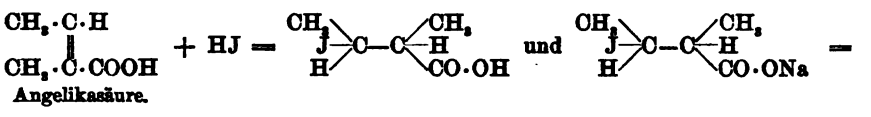
II. Darstellung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus der Tiglin- und Angelikasäure nach Verss. von **H. P. Talbot** und **M. Henze**. Da sich Halogensubstitutionsprodd. geometrisch-isomerer ungesättigter Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formeln $\frac{H}{X}>C:C<\frac{Br}{Y}$ und $\frac{X}{H}>C:C<\frac{Br}{Y}$ durch nascierenden Wasserstoff bisher nicht in die KW-stoffe selbst überführen liefsen, so wurde der Vers. gemacht, durch Spaltung der Na-Salze von Halogenwasserstoffadditionsprodd. geometrisch-isomerer *α-β*-ungesättigter SS. zu ihnen zu gelangen, u. zwar sollten sich Tiglin- und Angelikasäure in die geometrisch-isomeren Dimethyläthylene verwandeln lassen:



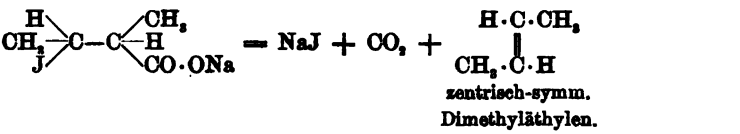
Tiglinsäure.



plansymm. Dimethyläthylen.



Angelikasäure.



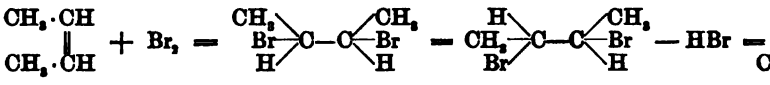
zentrisch-symm. Dimethyläthylen.

Die Addition von HBr an die Tiglin- und Angelikasäure mittels bei 0° gesättigter wss. HBr führt stets zu der bei 66—66,5° schm. Hydrobromtiglinsäure; die Anlagerung von HJ an die beiden SS. führt indessen zu zwei verschiedenen Verbb. Besser als nach dem Schmidt'schen Verf. (Liebig's Ann. **208**. 254) und auch vorteilhafter in bezug auf die Ausbeute gelingt die Reindarst. beider Additionsprodd. mittels Chlf., das mit HJ gesättigt worden ist; man erhält so die *Hydrojodtiglinsäure* in farblosen blätterigen Krystallen vom F. 86,5—87°, die *Hydrojodangelikasäure* in prismatischen Krystallen (aus PAe.) vom F. 59,5—60,5°. Letztere ist bedeutend leichter l. in PAe. u. auch W. als erstere, geht aber bei häufigem Umkrystallisieren sowie beim Sieden ihrer Lsgg. teilweise in die stabilere Hydrojodtiglinsäure über.

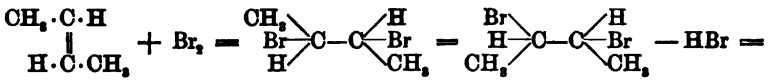
Löst man die gejodeten SS. mit Soda in eiskaltem W. und erwärmt aldann auf 30—40°, so tritt Zers. ein; die dabei entweichenden KW-stoffe wurden teils als solche kondensiert, — Kp_{754}. + 1° bis 1,5° für denjenigen aus Hydrojodtiglinsäure, Kp_{754}.

Digitized by Google

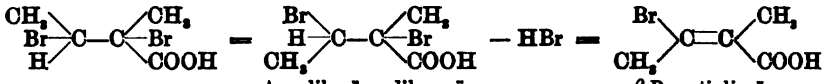
+2° bis +2,7° für den KW-stoff aus Hydrojodangelikasäure — teils direkt in die Dibromüre umgewandelt, u. aus diesen wurden die bereits bekannten Monobrompseudobutylene dargestellt, die sich durch Bestimmung ihrer Reaktionsgeschwindigkeit gegen alkoh. KOH leicht charakterisieren ließen. Da das aus Hydrojodtiglinsäure entstehende Brombutylen bei 93,5° sd. und von alkoh. KOH weit schwerer angegriffen wird, als das aus Hydrojodangelikasäure gebildete, bei 85—86° sd. Isomere, so besteht es aus dem früher als Monobrompseudobutylen bezeichneten zentrisch-symm. Bromdimethyläthylen, welches nur aus dem plansymm. Dimethyläthylen entstanden sein kann:



Das bei 85—86° sd. Brombutylen aus Hydrojodangelikasäure dagegen muß das Bromwasserstoffkrotonylen oder plansymm. Bromdimethyläthylen sein, das sich nur aus dem Dibromür des zentrisch-symm. Dimethyläthylens ableiten läßt:



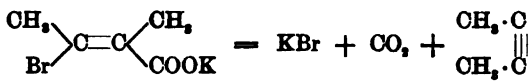
III. Die geometrisch-isomeren α-Methyl-β-bromkrotonsäuren nach Versa. von **Martin Henze**. Die Dibromadditionsprodd. der Angelika- und Tiglinsäure enthalten in α-Stellung Brom und Methyl, in β-Stellnng dagegen Brom und Wasserstoff, es war also zu vermuten, daß sie durch Alkalien in ungesättigte β-Bromsäuren würden übergeführt werden; nach den vom Vf. vertretenen Anschauungen (Über die räuml. Anordnung d. Atome. 2. Abdruck. Leipzig. 1898) sollte dabei Angelikasäuredibromür β-Bromtiglinsäure, Tiglinsäuredibromür aber β-Bromangelikasäure liefern:



Angelikasäuredibromür. β-Bromtiglinsäure.

Tiglinsäuredibromür. β-Bromangelikasäure.

Diese beiden SS. mußten aber im Verhalten ihrer Alkalisalze einen guten Prüfstein für die Richtigkeit der theoretischen Anschauungen des Vf.'s abgeben, nach denen die Salze der Bromangelikasäure infolge der korrespondierenden Stellung des Broms und Carboxyls sehr leicht in Brommetall, CO_2 und Krotonylen (Dimethylacetylen) gespalten werden mußten:



während die Salze der β-Bromtiglinsäure relativ große Beständigkeit zeigen sollten. Das ist in der That der Fall.

Wässeriges Alkali wandelt bei gewöhnlicher Temperatur die Dibromüre der Tiglin- und Angelikasäure nicht merklich in β-Bromangelikasäure, resp. β-Bromtiglinsäure um, sondern die Salze zerfallen, jedoch beträchtlich langsamer als in der Wärme, in Brommetall, CO_2 und Bromdimethyläthylene. Läßt man dagegen auf die in wenig A. gel. Dibromüre einen bedeutenden Überschuß an alkoh. KOH einwirken, so erhält man aus Tiglinsäuredibromür *β-Bromangelikasäure*, zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus PAe.), F. 94—95°, wl. in k. W., ll. in A., Ä. und PAe., aus Angelika-

Digitized by Google

säuredibromür etwas schwieriger die *β-Bromtiglinsäure*, monokline Prismen (aus PAe.), F. 100—101°, die in W. leichter, in PAe. aber weit schwerer l. ist, als die ihr isomere β-Bromangelikasäure.

Die neutralen Alkalisalze beider SS. zeigten die vermuteten Verschiedenheiten; aus β-Bromangelikasäure wurde Krotonylen, charakterisiert durch sein bei 243° schm. Tetrabromür, erhalten, u. zwar ging die Zers. schon unterhalb 100° vor sich, während β-Bromtiglinsäure selbst nach längerem gelinden Sieden der Alkalisalzlsg. unverändert wiedergewonnen wurde. (LIEBIG's Ann. **313**. 207—50. 8/11. [23/7.].) HELLE.

Stephan Maximowitsch, *Über den fünfatomigen Alkohol aus Methyldiallylcarbinol.* (J. pr. Chem. [2] **62**. 295—300. Kasan. Lab. von Prof. SAYTZEFF. — C. **1900**. I. 1064.) RASSOW.

Elmer P. Kohler, *Das Molekulargewicht von Aluminiumverbindungen.* Ältere Arbeiten, welche die D.D. der Aluminiumhalogenide bestimmten, ergaben die allgemeine Formel Al_2X_6 für diese Salze. Neuere Arbeiten gegründet teils auf D.D., teils auf neue Molekulargewichtsbestimmungsmethoden ergeben AlX_3 als allgemeine Formel aller Aluminiumverbb. — Vf. bestimmt die Molekulargewichte nach der Siedemethode in CS_2-Lsg. und findet für *Aluminiumacetylaceton* die Formel $Al(C_5H_7O_2)_3$ und für *Aluminiumacetessigester*, $Al(C_6H_9O_3)_3$, in Übereinstimmung mit COMBES. — Aluminiumchlorid l. sich nicht in CS_2, *Aluminiumbromid* u. *-jodid* konnten dagegen in diesem Mittel nach der Siedemethode bestimmt werden, und zeigten so Größen, die der Formel Al_2Br_6 und Al_2J_6 entsprechen. — Verbindungen von Aluminiumbromid mit organ. Verbb. brauchen zum Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung nicht besonders hergestellt zu werden, können vielmehr im Siedeapparate selbst durch Hinzufügen der organ. Verbb. zur CS_2-Lsg. des Bromids erzeugt werden. Aus der Beobachtung der Siedepunktsveränderungen bei jeweiligem Zusatz ergeben sich die Molekularformeln für *Benzolsulfochloridaluminiumbromid* zu $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5SO_2Cl$, *Nitrobenzolaluminiumbromid* zu $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5NO_2$, *Benzoylchloridaluminiumbromid* zu $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5 \cdot COCl$, *Benzophenonaluminiumbromid* zu $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, *Phosphoroxychloridaluminiumbromid* zu $Al_2Br_6 \cdot 2POCl_3$. Dibrombenzol verbindet sich nicht mit Al_2Br_6. Demnach bildet also die Aluminiumhalogenide in einem indifferenten Lösungsmittel Additionsprodd., die kaum dissociiert sind. — Bestimmt Vf. aber die Molekulargewichte der Aluminiumhalogenide in Nitrobenzol durch Gefrierpunktserniedrigung so erhält er Werte, welche für $AlCl_3$ und $AlBr_3$ stimmen, ebenso wie WEHNER u. SCHMUJLOW, welche mit Pyridin als Lösungsmittel gearbeitet haben. Da Nitrobenzol ebenso wie Pyridin sich mit Aluminiumhaliden verb., hält Vf. diese Werte nicht für maßgebend. (Amer. Chem. J. **24**. 385—97. 16/11. [November.] Bryn Mawr College. Chem. Lab.) FROMM.

Marcel Delépine, *Acetale mehrwertiger Alkohole.* Das *Glykolformal* oder *Methylenglykol*, $\begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot O \end{matrix} > CH_2$, wird durch achtstündiges Erhitzen des Verdampfungsrückstandes von Formaldehyd mit Glykol und einigen Prozenten HCl auf 100° dargestellt, Kp. 74,5°, molekulare Verbrennungswärme: 409,4 Cal. (konst. Vol.) und 409,6 Cal. (konst. Druck). — *Glykolacetal*, $C_4H_8O_2$, molekulare Verbrennungswärme: 558,24 Cal. (konst. Vol.) u. 558,8 Cal. (konst. Druck). — *Erythritdiformal*, $C_6H_{10}O_4$, aus gleichen Teilen Erythrit und Paraformaldehyd u. $^1/_2$ Teil HCl dargestellt, durch Abkühlen der h. wss. Lsg. krystallisiert erhalten, Kp. 198° (korr.), molekulare Verbrennungswärme: 744,3 Cal. (konst. Vol.) u. 744,6 Cal. (konst. Druck). — *Erythritdiacetal*, $C_8H_{14}O_4$, durch Versetzen einer abgekühlten Lsg. von Erythrit in möglichst wenig HCl mit Acetaldehyd erhalten, schwacher, anisartiger Geruch, F. 94,5—96°, ll. in Chlf., A., weniger l. in W., molekulare Verbrennungswärme: 1048,0 Cal. (konst.

Digitized by Google

Vol.) und 1048,8 Cal. (konst. Druck). — *Mannittriformal*, $C_9H_{14}O_6$, molekulare Verbrennungswärme: 1083,22 Cal. (konst. Vol.) und 1083,5 Cal. (konst. Druck). — *Mannittriacetal*, $C_{12}H_{20}O_6$, molekulare Verbrennungswärme: 1536,91 Cal. (konst. Vol.) und 1538,1 Cal. (konst. Druck).

Die der Homologie zwischen den Formalen u. Acetalen entsprechende Differenz ist kleiner als gewöhnlich, nämlich: 150—152 Cal. anstatt 156 Cal. Die Bildungsgleichungen der Acetale ergeben daher beträchtlichere thermische Daten als die Bildungsgleichungen der Formale. Die Bildungswärme (aus den Komponenten) wächst mit der Atomizität des betreffenden Alkohols. Daher wird auch die Beständigkeit gegen hydratisierende Einw. einerseits vom Glykolformal zum Erythritformal u. zum Mannitformal, andererseits vom Formal zum entsprechenden Acetal gröſser. Die von den verschiedenen Autoren veröffentlichten Daten über diese verschiedenen Körper entsprechen diesen thermochemischen Resultaten. — Die B. der Acetale der mehrwertigen Alkohole ist, wie die der einwertigen Alkohole eine begrenzte Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 745—47. [5/11.*].) HESSE.

Joseph Torrey jr. und **Otis Fisher Black**, *Über einige Derivate des α-Nitro-β-dinitropropionaldehyds.* (Vgl. HILL u. SANGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1906 und HILL und TORREY jr., Amer. Chem. J. **22**. 89; C. **99**. II. 609.) Das orangerote Salz $K_2C_3HN_3O_7$, welches HILL und SANGER aus Mukobromsäure und Kaliumnitrit erhalten haben, ist von Vff. als das *Dikaliumsalz des α-Nitro-β-dinitropropionaldehyds*, $O:CH\cdot\overset{\overset{NO_2K}{\|}}{C}\cdot\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}:NO_2K$, erkannt worden, und zwar auf Grund der folgenden Rkk. Durch Einw. von Anilinacetat wird das Dikaliumsalz in eine Verb. $C_{15}H_{15}O_6N_5$, orangegelbe Krystalle unl. in Ä., l. in Aceton, zers. sich bei 84—86°, übergeführt. Diese Verb. ist das *Anilinsalz des Trinitropropionaldehydanils*, $C_6H_5N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}:NO_2H_3NC_6H_5$, u. wird durch KOH in das in A. unl. Dikaliumsalz desselben Anils, $C_9H_3O_6N_4K_2\cdot 3H_2O$, übergeführt. Das entsprechende Bariumsalz, $C_9H_6O_6N_4Ba\cdot 5H_2O$, verliert über H_2SO_4 3 Mol. W. Wird das Dikaliumsalz des Anils in konz. Lsg. mit Essigsäure versetzt, so geht es in das Monokaliumsalz, $C_9H_7O_6N_4K$, über, aus welchem durch HCl das freie *α-Nitro-β-dinitropropionaldehydanil*, $C_6H_5N:\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}\cdot CH(NO_2)_2$, hellgelbe Nadeln aus Aceton durch Lg., zers sich bei 90°, gewonnen wird.

Analog werden gewonnen: *α-Nitro-β-dinitropropionaldehydtolil*, $C_{10}H_{10}O_6N_4$, dessen Toluidinsalz, $C_{17}H_{19}O_6N_5$, und dessen Salze: $C_{10}H_8O_6N_4K_2\cdot H_2O$, ferner $C_{10}H_9O_6N_4K$, endlich $C_{10}H_8O_6N_4Ba$. Aus dem orangeroten Dikaliumsalz u. Methylaminchlorhydrat wird das Salz $C_4H_5O_6N_4K$, aus diesem durch KOH das Salz $C_4H_4O_6N_4K_2\cdot 3H_2O$ und durch HCl das *α-Nitro-β-dinitropropionaldehydmethylimid*, $C_4H_6O_6N_4$, weiſse Krystalle aus Aceton durch Ä., erhalten. Eine Bestätigung erhalten die oben (beim Anil) gegebenen Formeln durch das Studium der Einw. von Anilinchlorhydrat in Ggw. von HCl auf das orangerote Dikaliumsalz. Diese Rk. verläuft nämlich unter B. von *Nitromalonaldehydanil*, $C_6H_5N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$ und Diazobenzol. (Amer. Chem. J. **24**. 452—65. 16/11.) FROMM.

Ch. Moureu u. **R. Delange**, *Über die Spaltung der Ketone mit Acetylenbindung durch Alkalien.* In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1259; C. **1900**. I. 1290) hat Vf. nachgewiesen, daſs Acetylphenylacetylen durch Alkalien unter B. von Phenylacetylen und Essigsäure, Benzoylphenylacetylen unter B. von Acetophenon u. Benzoësäure gespalten werden. Es fragt sich nun, ob die Zerlegung der Ketone mit Acetylenbindung durch Alkalien eine allgemeine Thatsache ist, und

Digitized by Google

welche der beiden Zersetzungserscheinungen vorzugsweise eintritt. Die kürzlich (S. 1231) beschriebenen Ketone wurden daher auch der Einw. von Alkalien unterworfen. *Acetylönanthyliden*, $CH_3(CH_2)_4C:C\cdot CO\cdot CH_3$, giebt beim Kochen mit 10%ig. wss. KOH-Lsg. *Methylamylketon*, $CH_3(CH_2)_4CO\cdot CH_3$, fruchtartig riechendes Öl, Kp. 148—152°, aufserdem Aceton, Capronsäure u. Essigsäure. Das Methylamylketon giebt ein Semicarbazon, F. 121—123°. Das Acetylönanthyliden addiert also bei der Einw. von wss. KOH zuerst 1 Mol. H_2O unter B. von Acetylcaproylmethan, u. dieses wird dann den Gleichungen:

I. $CH_3(CH_2)_4CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = CH_3(CH_2)_4CO\cdot CH_3 + CH_3\cdot COOH$;
II. $CH_3(CH_2)_4CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = CH_3(CH_2)_4CO_2H + CH_3\cdot CO\cdot CH_3$

entsprechend gespalten. — Das früher (S. 1231) durch Addition von W. an Acetylönanthyliden dargestellte *Acetylcaproylmethan* giebt in der That beim Spalten mit Alkalien die genannten vier Spaltungsprodd.

Beim Kochen von *Benzoylönanthyliden*, $CH_3(CH_2)_4C:C\cdot CO\cdot C_6H_5$, mit wss. KOH entstehen Methylamylketon, Acetophenon, Capronsäure und Benzoësäure, deren B. in gleicher Weise sich erklären läfst. Die Ketone mit Acetylenbindungen werden also durch sd. wss. KOH-Lsg. gespalten. Anscheinend ist die Spaltung in Ketone und SS. die Regel, und die Spaltung des Acetylphenylacetylens in Phenylacetylen und Essigsäure eine Ausnahme. Diese Regel soll noch bei weiteren Ketonen mit Acetylenbindung geprüft werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 800—3. [12/11.*].) HESSE.

L. Bouveault u. **A. Wahl**, *Konstitution der Nitroderivate des Dimethylakrylsäureäthylesters. Nitroessigsäureäthylester.* Der in der vorhergehenden Abhandlung (S. 1099) beschriebene *β-Nitrodimethylakrylsäureäthylester* giebt beim Einleiten von trockenem NH_3 in die äth. Lsg. ein krystallinisches, leicht zers. NH_3-Salz, welches, mit HCl behandelt, den ursprünglichen Ester regeneriert. — Läfst man aber NH_3 auf die äth. Lsg. von *α-Nitrodimethylakrylsäureäthylester* einwirken, so wird dieser Ester nach der Gleichung:

$$C_7H_{11}NO_4 + H_2O + NH_3 = C_3H_6O + C_4H_{10}N_2O_4$$

in Aceton und das NH_3-Salz des *Nitroessigsäureäthylesters* gespalten. Dieses Salz ist beständig, läfst sich aus sd. Methylalkohol umkrystallisieren und hat den F. 102 bis 103°. Der durch Ansäuern aus diesem Salz gewonnene *Nitroessigsäureäthylester*, $C_4H_7NO_4$, hat Kp_{25}. 105—107°, D^0_0. 1,226, ist wl. in W., mischbar mit A. Dieser Körper unterscheidet sich von dem bisher als Nitroessigsäureäthylester beschriebenen Prod. (vgl. FORCRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences **88**. 974) bedeutend, wird aber auch wie letzterer bei der Reduktion mit Na-Amalgam in Glykokoll verwandelt, und dieses giebt bei Einw. von Phenylisocyanat die γ-Phenylhydantoinsäure.

Es müssen also zwei verschiedene Nitroessigsäureäthylester existieren, deren Verschiedenheit von den Vff. aufgeklärt werden soll. Aus dem verschiedenen Verhalten gegen NH_3 aber ergiebt sich, dafs dem α-Nitrodimethylakrylsäure die Formel I., dem β-Nitrodimethylakrylsäure die Formel II. zukommen mufs:

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:\underset{\displaystyle NO_2}{C}\!-\!CO_2C_2H_5$ II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!\underset{\displaystyle NO_2}{CH}\cdot CO_2C_2H_5$.

Der bei der Spaltung des α-Nitrodimethylakrylsäureäthylesters entstehende *Nitroessigsäureäthylester*, $NO_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, zeigt infolge der Ggw. der Gruppe NO_2 und $CO_2C_2H_5$ an der CH_2-Gruppe ausgesprochene saure Eigenschaften. Seine Alkalisalze sind beständig, das Ag-Salz krystallisiert in feinen Nadeln. Das K-Salz, $C_4H_6O_4NK$, ist ll. in W., wl. in w. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 748 bis 750. [5/11.*].) HESSE.

Digitized by Google

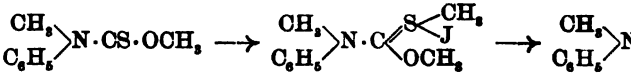
Aristarch Pokrowsky, *Über die β-Methyläthyläthylenmilchsäure und β-Methyläthylakrylsäure.* (Kurzes Ref. nach Journ. russ. phys.-chem. Ges. s. C. **1900**. I. 1069.) *β-Methyläthyläthylenmilchsäure*, $C_6H_{12}O_3$, ist ölig. In W., A., Ä. ll. $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$, amorph. $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$, mkr. strahlenförmige Krystallaggregate. $Zn(C_6H_{11}O_3)_2$, mkr. lange Prismen; in W. zl. $Ag \cdot C_6H_{11}O_3$; Warzen, in W. wl. — *Methyläthylakrylsäure*, $C_6H_{10}O_2$; dickes Öl. In W., A., Ä. ll. Mit Wasserdampf flüchtig. $Ag \cdot C_6H_9O_2$; flockiger Nd. aus h. W. (J. pr. Chem. [2] **62**. 301—5. 19/10. Kasan. Lab. von Prof. SAYTZEFF.) RASSOW.

Sinovius Talanzeff, *Über die Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure.* (J. pr. Chem. [2] **62**. 306—9. Kasan. Lab. von Prof. SAYTZEFF. — C. **1900**. I. 1069.) RASSOW.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Hippursäure.* Glykokoll ist in saurer Lösung äufserst widerstandsfähig gegen Permanganat, während der Glykokollester sofort Permanganat entfärbt. Der Grund ist in der ringförmigen Struktur NH_2-CH_2-CO-O zu suchen. Ebenso ist das eine ringförmige Struktur besitzende Kreatinin widerstandsfähig gegen Permanganat. Da das Glykokoll im tierischen Körper bei Abwesenheit von Benzoësäure vollständig zu Harnstoff oxydiert wird, ist anzunehmen, dafs es hier in dem Augenblicke, wo es durch Spaltung entsteht, oxydiert wird. Vf. konnte nachweisen, dafs Hippursäure bei gleichzeitiger Spaltung mit Schwefelsäure und Oxydation mit Permanganat Harnstoff liefert. Der Harnstoff wurde als Oxalat isoliert und analysiert. (PFLÜGER's Arch. **82**. 553—58. 15/11. Wien. Chem.-mikr. Lab. von M. und AD. JOLLES.) SIEGFRIED.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die gleichzeitige Gegenwart von Saccharose und Gentianose in der frischen Gentianawurzel.* Aufser der früher (S. 484) aufgefundenen *Gentianose* konnten die Vff. in der Gentianawurzel noch *Saccharose* nachweisen. Die Isolierung dieses Zuckers wird eingehend beschrieben und die Identifizierung durch Angabe der Eigenschaften dargelegt. Fraglich ist noch, ob die Saccharose vielleicht durch eine Spaltung der Gentianose entsteht. (C. r. d. l'Acad. des scienses **131**. 750—52. [5/11.*].) HESSE.

Henry L. Wheeler und **Guy K. Dustin**, *Über die Molekularumlagerung von disubstituierten Thioncarbaminsäureestern: Derivate der Phenylimidothiokohlensäure und Thiosemicarbazinsäureester.* Die disubstituierten Thioncarbaminsäureester lagern sich bei der Behandlung mit Halogenalkyl in die metameren Thiolcarbaminsäureester um, was man leicht daran erkennen kann, dafs die Thionester von Quecksilberoxyd entschwefelt werden, die Thiolester aber nicht. Vff. machen sich von dem Vorgang die folgende Vorstellung:



Nach LIEBERMANN reagieren die Na- u. Ag-Verbb. des Thioncarbanilsäureesters mit Alkylhaloiden unter B. von *Phenylimidothiolkohlensäureestern* I., Vff. vergleichen diese Verbb. mit den *Acylimidothiolkohlensäureestern* II. und mit dem *Hydrazon des Thiolkohlensäurediäthylesters* III. Während Verb. III. mit Acidylchloriden bereits in

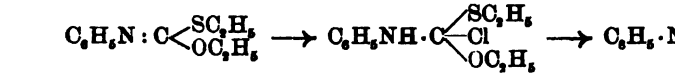
I. $C_6H_5N:C<^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$ II. $C_6H_5CO\cdot N:C<^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$ III. $C_6H_5NH\cdot N:C<^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$

der Kälte heftig reagiert, bedarf es zu dieser Rk. mit Verb. I. starken Erhitzens, dann allerdings verläuft der Vorgang nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5N:C<^{SCH_3}_{OCH_3} + Cl\cdot CO\cdot C_6H_5 = {}^{C_6H_5}_{C_6H_5CO}>N\cdot COSCH_3 + CH_3Cl.$$

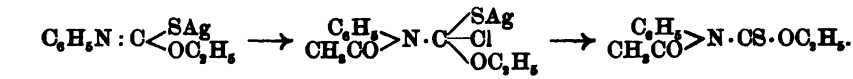
Digitized by Google

Analog wie die Einw. von Acidylchlorid gestaltet sich auch die von HCl, welche angelagert wird, um teilweise sogleich wieder in Form von Halogenalkyl abgespalten zu werden:

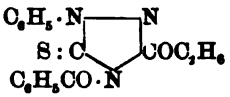


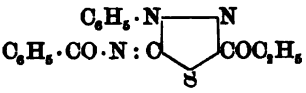
Man kann auf diese Weise, ausgehend von einem Thionester, zu dem isomeren Thiolester gelangen.

Läfst man statt des Esters I. das zugehörige Silbersalz mit Acetylchlorid reagieren, so verläuft der Vorgang nach dem folgenden Schema:



Acidylrhodanide verhalten sich gegen Phenylthiocarbazinsäureester verschieden, je nachdem Thionester oder Thiolester vorliegt. Thionester addieren wohl zuerst das Rhodanid, spalten aber sogleich wieder H_2S ab unter B. einer ringförmigen Verb. IV. oder V. Verb. IV. wäre ein Triazolon, Verb V. ein Thiobiazolon. Da die neuen

IV. 

V. 

Verbb. mit $AgNO_3$ Schwefel abspalten, sind Vff. geneigt, denselben die Formel IV. zuzuschreiben. Die Thiolester addieren allerdings auch das Acidylrhodanid, spalten aber keinen H_2S mehr ab, so dafs die Rk. nur nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$C_6H_5CONCS + C_6H_5NH\cdot NH\cdot COSC_2H_5 = C_6H_5CO\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot COSC_2H_5.$$

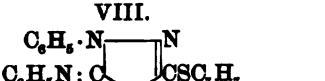
Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Phenylthioncarbazinsäureestern wird kein H_2S abgespalten:

$$C_6H_5\cdot N{:}C{:}O + C_6H_5NH\cdot NH\cdot CSOC_2H_5 = C_6H_5NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot OC_2H_5.$$

Dafs in der That die in der Gleichung verzeichnete Verb. entsteht, geht aus dem Verhalten gegen Halogenalkyl hervor. Mit Methyljodid wird nämlich hier der entsprechende Thiolkohlensäureester gebildet, während mit Bromäthyl aufser diesem VI., noch eine schwefelfreie Verb. VII. entsteht; wird endlich Benzylchlorid verwendet, so erhält man eine Verb., welcher, mangels basischer Eigenschaften, von Vff. die Formel VIII. zugeschrieben wird.

VI.

VII.

VIII. 

Auch die Verbb. vom Typus II. addieren HCl u. spalten Halogenalkyl ab unter B. von Thiolcarbazinsäureestern.

Im Anschlufs an diese Verss. lassen Vff. Chlorkohlensäureester auf Bender's Salz, $C_2H_5O\cdot CO\cdot SK$, auf xanthogensaures Kalium u. auf dithiocarbanilsaure Salze wirken. Alle diese Rkk. verlaufen einigermafsen kompliziert und werden im folgenden Teil wiederholt erwähnt.

Experimenteller Teil. $C_6H_5(CH_3)N\cdot CSCl$ wird mit Natriummethylat in methylalkohol. Lsg. ½ Stunde lang erhitzt u. bildet so *Methylmethylthioncarbanilat*, $C_6H_5(CH_3)N\cdot CS\cdot OCH_3$, farbloses Öl, Kp_{16}. 151—152°, welches durch Behandlung mit HgO in *Methylmethylcarbanilat*, $C_6H_5(CH_3)N\cdot COOCH_3$, Kp_{16}. 117—119°, verwandelt

Digitized by Google

wird. Analog werden bereitet *Äthylmethylthioncarbanilat*, $C_6H_5(CH_3)N \cdot CS \cdot OC_2H_5$, farbloses Öl, Kp_{16}. 145—150°, beständig gegen konz. HCl, und *Methyl-N-äthylthioncarbanilat*, $C_6H_5(C_2H_5)N \cdot CS \cdot OCH_3$, fünfseitige Blättchen aus PAe., F. 41—42°, Kp_{16}. 148—149°. Durch Einw. von Halogenalkylen auf diese Thionester in alkal. Lsg. entstehen die isomeren Thiolester, welche von HgO nicht entschwefelt werden. *Methylmethylthiolcarbanilat*, $C_6H_5(CH_3)N \cdot CO \cdot SCH_3$, farblose Blättchen aus A., F. 46° (BERTRAM giebt 54° an), Kp_{16}. 140—142°, *Äthyl-N-methylthiolcarbanilat*, $C_6H_5(CH_3)N \cdot CO \cdot SC_2H_5$, F. 12—13°, Kp_{19}. 160—163°, *Methyl-N-äthylthiolcarbanilat*, Kp_{17}. 148—149°. — Aus Dimethylamin u. Xanthogensäureester wird nicht ohne Mühe u. in geringer Ausbeute *Äthyl-N-dimethylthioncarbamat*, $(CH_3)_2N \cdot CS \cdot OC_2H_5$, erhalten. — Aus Thioncarbanilsäuremethylester entsteht durch Einw. von Jodmethyl und Natriummethylat *Dimethylphenylimidothiolcarbonat*, $C_6H_5N : C<\begin{matrix}SCH_3\\OCH_3\end{matrix}$, Kp_{17}. 133°, welches mit Anilin bei 180—190° Carbanilid, aber kein Methylisocarbanilid liefert, welches ferner mit HCl-Gas in Bzl.-Lsg. *Methylthiolcarbanilat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot SCH_3$, Nadeln aus PAe., F. 83—84°, bildet, welches endlich mit Benzoylchlorid bei 150° Methylchlorid abspaltet unter B. von *Methylbenzoylthiolcarbanilat*, $C_6H_5CO(C_6H_5)N \cdot CO \cdot SCH_3$, Nadeln aus PAe., F. 93°. — Aus methylthioncarbanilsaurem Silber und Acetylchlorid erhält man *Methylacetylthioncarbanilat*, $CH_3CO(C_6H_5)N \cdot CS \cdot OCH_3$, F. 47—49°, aus verd. A. unbeständig gegen HgO. — Das *Diäthylphenylimidothiolcarbonat*, $C_6H_5N : C<\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$, Kp_{21}. 157—160°, von LIEBERMANN wird durch HCl-Gas in *Äthylthiolcarbanilat*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot SC_2H_5$, F. 69°, verwandelt. Aus der Natriumverb. des Thioncarbanilsäureäthylesters erhält man mit Isoamylbromid *Phenylimidothiolisoamyläthylcarbonat*, $C_6H_5N : C<\begin{matrix}SC_5H_{11}\\OC_2H_5\end{matrix}$, welches durch HCl-Gas in *Isoamylthiolcarbanilat* übergeführt wird. — Aus Phenylthioncarbazinsäureäthylester u. Acidylrhodaniden entstehen unter Entw. von H_2S *1-Phenyl-3-äthoxy-4-acetyl-5-sulfotriazolon*, farblose Nadeln aus A., F. 94—96°, und *1-Phenyl-3-äthoxy-4-benzoyl-5-sulfotriazolon* (Formel IV. siehe oben), Prismen aus A., F. 136—138°. Aus Phenylthiolcarbazinsäureäthylester und Acidylrhodaniden entstehen ohne Entw. von H_2S *c-Acetylsulfo-b-phenyl-a-semicarbazinsäurethioläthylester*, $CH_3CO \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot SC_2H_5$, Prismen, F. 145°, wl. in Bzl., und *c-Benzoylsulfo-b-phenyl-a-semicarbazinsäurethioläthylester*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot SC_2H_5$, Nadeln oder Prismen aus Bzl., F. 148—150°. — Aus Thionphenylcarbazinsäureäthylester und Phenylisocyanat erhält man *c,b-Diphenyl-a-semicarbazinsäurethionäthylester*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$, farblose Prismen aus A., F. 114—115°, welches durch Halogenalkyl über eine unten erwähnte Verb. in den metameren Thiolester übergeführt werden kann. Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Thiolcarbazinsäureester werden dargestellt *c,b-Diphenyl-a-semicarbazinsäurethioläthylester*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot SC_2H_5$, F. 156°, swl. in A., *c,b-Diphenyl-a-semicarbazinsäurethiolmethylester*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot COSCH_3$, F. 186°, beständig gegen konz. H_2SO_4. liefert mit KOH eine Verb., F. 161°, *c,b-Diphenyl-a-semicarbazinsäurethiolbenzylester*, $C_6H_5NHCO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot SCH_2C_6H_5$, F. 150°, l. in Bzl. und A., unl. in W. — Der oben erwähnte Diphenylsemicarbazinsäurethionäthylester reagiert mit Halogenalkylen verschieden je nach deren Art; mit Jodmethyl entsteht ausschliefslich *Thiolmethyläthylkohlensäureesterdiphenylsemicarbazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C<\begin{matrix}SCH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$, F. 108—109°, aus A., wird durch HCl in Äthylchlorid und den Thiolester gespaltne; mit Jodäthyl dagegen entstehen zwei Verbb., nämlich das analoge *Thioldiäthylkohlensäureesterdiphenylsemicarbazon*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : C<\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$, Nadeln aus verd. A., F. 111°, und

Digitized by Google

das *α-Äthoxy-α-phenylimido-β'-phenyloxybiazolin* (Formel III. siehe oben), Prismen aus A., F. 86°; wird endlich Benzylchlorid verwendet, so erhält man *α-Benzylmerkapto-α'-phenylimido-β'-phenyloxybiazolin* (Formel VIII. siehe oben), F. 110—112°, aus A. — Chlorkohlensäureäthylester liefert mit BENDER's Salz C_2H_5OCOSK, neben CO_2 und COS, Kohlensäurediäthylester u. Thioläthylcarbonat, mit xanthogensaurem Kalium CO_2, CS_2, Äthylcarbonat, Thionäthylcarbonat und die Verb. $S(CSOC_2H_5)_2$, mit dithiocarbanilsaurem Ammonium COS, Phenylsenföl, Carbanilid u. Phenylsulfoharnstoff, endlich mit dithiophenylcarbazinsaurem Phenylhydrazin das Äthylphenylcarbazinat, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5 + H_2O$, Prismen aus Bzl.-PAe., F. 76—77°. (Amer. Chem. J. **24**. 424—44. 16/11. [14/5.] New-Haven. Conn. Sheffield. Lab. of Yale Univ.) FROMM.

A. Miolati, *Über die Konstitution der Nitroprussidverbindungen.* Zu K. A. HOFMANN's Arbeit über Eisenpentacyanverbb. (S. 557) bemerkt Vf, daſs er in einer früheren, in der Revue générale de chimie pure et appliquée **1**. 103. (15/3. 99.); 545. (15/12. 99.); **2**. 98. (5/2. 1900) veröffentlichten Arbeit ganz ähnliche Betrachtungen angestellt u. dieselben Schlüsse gezogen hat, aber die Frage nach der Konstitution der Nitroprussidverbb. experimentell trotzdem nicht als vollkommen entschieden betrachten kann. (Z. anorg. Ch. 25. 318. 10/11. [9/8.] Chem. Inst. d. Univ. Rom.) RUFF.

Br. Pawlewski, *Neue Bildungsweise von Kanarin.* Für die Darst. des *Kanarins*, $C_3HN_3S_2$, hat sich das *Ammoniumpersulfat* als besonders geeignetes Oxydationsmittel des Rhodanwasserstoffs erwiesen; man hat nur in eine Rhodanammoniumlsg. so lange portionsweise Persulfat einzutragen, als sich der Nd. noch vermehrt, und das Prod. mit W. zu waschen, um es direkt fast chemisch rein zu erhalten. Mit Ammoniumpersulfat getränkte Wolle färbt sich beim Eintauchen in Rhodanammoniumlsg. intensiv gelb, augenscheinlich ohne daſs die Fasern an Festigkeit verlieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3164. 26/11. [10/11.] Chem.-techn. Lab. d. Technischen Hochschule. Lemberg.) STELZNER.

G. Gustavson, *Über die Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen.* Trockenes *Trimethylen* wirkt auf trockenes Brom sehr langsam ein; setzt man etwas W. hinzu, so verläuft die Rk. schneller, noch schneller bei Zusatz von Bromwasserstoffsäure (0,3 ccm der S. $HBr + 5H_2O$ auf 12 g Brom). Der Grund der Beschleunigung liegt in der intermediären B. von *Wasserstoffpolybromiden* (HBr_3, HBr_5; vgl. die Einw. des Broms auf bromierte Homologe des Phenols in Ggw. von HBr, AUWERS u. ANSELMINO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3587; C. **1900**. I. 333). Durch die B. der öligen Bromide (*Trimethylenbromid*, *Propylenbromid*, *Propylbromid* und höhere Bromierungsprodd.) tritt eine Scheidung der Fl. in zwei Schichten ein, von denen die untere aus diesen Bromiden und der Hauptmenge des Broms, die obere aus Bromwasserstoffperbromiden in wss. Lsg. besteht; da das durchgeleitete Gas den Perbromiden schneller Brom entzieht, als aus der unteren Schicht nachdiffundieren kann, verlangsamt sich trotz steigender HBr-Mengen die Rk. allmählich wieder. Bromwasserstoff ist in Brom swl.; bei 18° fanden sich nur 0,11% $HBr + 5H_2O$ gelöst.

Nach Verss. von L. KAUFMANN wird auch die Bromierung des Bzls. durch die Ggw. von Bromwasserstoffsäure beschleunigt.

Anwesenheit von geringen Mengen Chlorwasserstoffsäure u. Bromiden (NaBr, $BaBr_2$) wirkt ebenfalls beschleunigend auf die Rk. zwischen Brom und Trimethylen, wenn auch nicht so stark wie die von HBr. Überschüssiges Natriumbromid wirkt dagegen verzögernd, denn eine Brom enthaltende Natriumbromidlsg. absorbiert zwar etwas Äthylen, bewirkt aber nicht die B. von öligen Bromiden; man kann dieses Reagens zur Trennung des Trimethylens von Propylen, das sofort bromiert wird, benutzen.

Digitized by Google

Bei der Einw. von Trimethylen, das von Propylen frei ist, auf Brom in zerstreutem Tageslicht bildet sich immer ca. 10% Propylenbromid vom Kp. 139—142°, das bei der Zers. mit Zink u. A. ein Gas liefert, welches durch feuchtes Permanganat vollständig absorbiert wird, also *Propylen* ist; bei dieser Oxydation entsteht hauptsächlich Essigsäure. (Auch Äthylen wird durch feuchtes Permanganat quantitativ verschluckt.) Neben Propylenbromid entsteht etwas *Propylbromid* vom Kp. 70—72°; identifiziert durch die quantitative Umlagerung in Isopropylbromid beim Stehen in Ggw. von etwas Aluminiumbromid. Propylbromid kommt durch Anlagerung von HBr an Trimethylen zustande. Propan liefs sich in dem verwendeten Trimethylen nicht nachweisen (vgl. MENSCHUTKIN und WOLKOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 118; C. **1900**. II. 42), kann also auch nicht zur Entstehung des Trimethylens Anlafs gegeben haben. Besondere Verss. erwiesen eine langsame, aber zweifellose Addition von HBr an Trimethylen. Ob sich die Entstehung des Propylenbromids durch Bromierung des Propylbromids erklären läfst, wie Vf. früher vermutet hat, steht bei der Indifferenz von Propylbromid gegen Brom noch dahin.

Die Rk. von Brom mit Trimethylen verläuft in Ggw. geringer Mengen *Aluminiumbromid* (so viel, dafs etwa 1% des Broms an Aluminium gebunden ist) so heftig, dafs man auf 0° abkühlen mufs; das gewonnene Öl enthält über 50% *Propylenbromid*; ähnlich wirkt *Eisenchlorid*. Auch durch Sonnenlicht wird die Rk. zwischen Trimethylen und Brom sehr beschleunigt; hierbei entsteht aber keine nachweisbare Menge Propylenbromid, sondern fast reines *Trimethylenbromid*. (J. pr. Chem. [2] **62**. 273—95. 19/10. [30/5.] St. Petersburg. Lab. d. Frauenhochschule.) RASSOW.

Aaron Merzbacher und **Edgar F. Smith**, *Die elektrolytische Oxydation des Toluols*. Vff. suchen die elektrolytische Darstellung von Benzoësäure aus Toluol zu erreichen und erhalten in der That unter folgenden Bedingungen kleine Mengen von Äthylbenzoat, Toluol und Harz: 55 g Toluol, 199 ccm A., 15 ccm konz. H_2SO_4, 15 ccm W., $n_{D_{100}}$. = 1,1—1,6 A., 5—26 Volt 20—33° C. 12 Stunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 723—25. 16/11. [7/9.] Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON. Lab. of Chem.) FROMM.

W. Grothe, *Über die Anilide von Alkylsulfonessigsäuren*. Die Anilide der Phenyl- u. Tolylsulfonessigsäure wurden durch Einw. von alkylsulfinsaurem Na auf die Chloracetylanilide dargestellt (vgl. FRERICHS, Arch. der Pharm. **237**. 288; C. **99**. II. 285). Ferner wurde eine Anzahl letztgenannter Verbb. untersucht.

Chloracetylderivate aromatischer Amidoverbindungen. Dieselben liefsen sich durch Mischen von überschüssigem P_2O_5 mit den chloressigsauren Amidoverbb. darstellen:

$$R \cdot NH_2 + CH_2 \cdot Cl \cdot COOH - H_2O = R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$$

(ausgenommen Methylanilin). Zur Darst. gröfserer Mengen ist jedoch die Einw. von Chloracetylchlorid auf den Amidokörper, beide in Bzl. gel. (gut kühlen!) vorzuziehen. — *Chloracet-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NHCOCH_2Cl$, Nadeln, F. 164°. — *Chloracet-o-α-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NHCOCH_2Cl$, Nadeln, F. 109°, l. in A., Ä., Eg. — *Chloracet-p-xylidid*, seidenglänzende Nadeln, F. 153°, ll. in Ä., Eg., Lg. — *Chloracet-p-phenetidid*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_2Cl$, glänzende Nadeln, F. 148°, ll. in Ä., A., Eg. — *Chloracetmethylanilid*, durch Einw. von $CH_2Cl \cdot COCl$ auf $C_6H_5NHCH_3$ erhalten, $C_6H_5N(CH_3) \cdot COCH_2Cl$, Nadeln, F. 70°, ll. in A., Eg., swl. in Ä., Bzl.

Einw. von benzolsulfinsaurem und p-toluolsulfinsaurem Salz auf die Chloracetylanilide. Die B. der nachstehend beschriebenen Alkylsulfonacetanilide aus obigen Chloracetylverbb. vollzieht sich leicht in alkoh. Lsg. (einige Stunden auf Wasserbad erhitzen) nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH \cdot COCH_2Cl + R \cdot SO_2Na = C_6H_5NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2R + NaCl.$$

Digitized by Google

Das Anilid scheidet sich meist nach beendeter Rk. aus der filtrierten Lsg. in Krystallen aus. — *Phenylsulfonacetanilid*, $C_6H_5NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_6H_5$, glänzende Nadeln, F. 142°, ll. in A., Eg., Bzl. — *p-Tolylsulfonacetanilid*, $C_6H_5NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_6H_4(CH_3)$, F. 168°. — *Phenylsulfonacet-o-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_6H_5$, F. 150°. — *p-Tolylsulfonacet-o-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_7H_7$, F. 129°. — *Phenylsulfonacet-p-toluidid*, F. 153°. — *p-Tolylsulfonacet-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_7H_7$, F. 157°. — *Phenylsulfonacet-o-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_6H_5$, F. 141°. — *p-Tolylsulfonacet-o-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_7H_7$, F. 153—154°. — *Phenylsulfonacet-p-xylidid*, F. 143°. — *p-Tolylsulfonacet-p-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_7H_7$, F. 160°. — *Phenylsulfonacet-p-phenetidid*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_6H_5$, F. 151°. — *p-Tolylsulfonacet-p-phenetidid*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH \cdot COCH_2 \cdot SO_2C_7H_7$, F. 156°. — *Phenylsulfonacetmethylanilid*, $C_6H_5N(CH_3)COCH_2 \cdot SO_2C_6H_5$, scheidet sich anfangs ölig aus, monokline Säulen, F. 125°. — *p-Tolylsulfonacetmethylanilid*, $C_6H_5N(CH_3)COCH_2 \cdot SO_2C_7H_7$, monokline Säulen, F. 112°.

Die beschriebenen Phenyl- u. p-Tolylsulfonacetanilide geben, mit 10%ig. alkoh. KOH 3—5 Stdn. erhitzt, neben den freien Amidokörpern die entsprechenden Sulfone (Methylphenylsulfon und p-Tolylmethylsulfon):

$$RNH \cdot COCH_2 \cdot SO_2R^1 + 2KOH = RNH_2 + CH_3SO_2R^1 + K_2CO_3.$$

(Arch. der Pharm. **238**. 587—600. 10/11. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. SODEN.

W. Grethe, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid auf Chloracetylanilide.* Die Chloracetylanilide (s. vorst. Ref.) gehen, in alkoh. Lsg. mit alkoh. KSH versetzt (½ Stde. erhitzen), unter H_2S-Entw. in Derivate der Thiodiglykolsäure, $S(CH_2COOH)_2$, über:

$$2RNH \cdot COCH_2Cl + 2KSH = (RNH \cdot COCH_2)_2S + 2KCl + H_2S.$$

Die aus dem Reaktionsprod. beim Erkalten sich krystallinisch ausscheidenden Verbb. sind in den üblichen Lösungsmitteln meist wl. — *Thiodiglykolsäuredianilid*, $(C_6H_5NHCOCH_2)_2S$, Nadeln, F. 169°. — *Thiodiglykolsäuredi-o-toluidid*, $[C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2]_2S$, F. 190°. — *Thiodiglykolsäuredi-p-toluidid*, F. 194°. — *Thiodiglykolsäuredi-o-α-xylidid*, $[C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2]_2S$, F. 194°. — *Thiodiglykolsäuredi-p-xylidid*, F. 210°. — *Thiodiglykolsäuredi-p-phenetidid*, $[C_6H_4(OC_2H_5)NH \cdot COCH_2]_2S$, F. 221°. — *Thiodiglykolsäuredimethylanilid*, $[C_6H_5N(CH_3)COCH_2]_2S$, F. 115°, ll. in A.

Die Thiodiglykolsäureanilide werden, in Eg. gel., mit 6—8%ig. essigsaurer Permanganatlsg. zu Sulfonen, $(RNHCOCH_2)_2SO_2$, oxydiert (zeitweise erhitzen, um das Sulfid in Lsg. zu halten). Das gebildete Sulfon wird abfiltriert u. umkrystallisiert. Der Prozeſs verläuft nicht immer glatt, da die Oxydation leicht zu weit geht. — *Sulfondiessigsäureanilid*, $(C_6H_5NH \cdot COCH_2)_2 \cdot SO_2$, rhombische Blättchen, F. ca. 225° (zers.). — *Sulfondiessigsäure-o-toluidid*, $[C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2]_2 \cdot SO_2$, F. 225—226°, monokline Säulen. — *Sulfondiessigsäure-p-toluidid*, F. 221°. — Sulfondiessigsäure-o-xylidid konnte nicht erhalten werden. — *Sulfondiessigsäure-p-xylidid*, $[C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2]_2 \cdot SO_2$, F. 237°. — *Sulfondiessigsäure-p-phenetidid*, $[C_6H_4(OC_2H_5)NH \cdot COCH_2]_2 \cdot SO_2$, rhombische Blättchen, F. 239°. — *Sulfondiessigsäuremethylanilid*, $[C_6H_5N(CH_3) \cdot COCH_2]_2 \cdot SO_2$, F. 152°.

Mit Cyankalium in alkoh. Lsg. erhitzt, bilden die Chloracetylanilide teilweise die entsprechenden Cyanverbb. (die Rk. gelang nicht beim o-Toluidin, o-Xylidin, p-Phenetidin). — *Cyanacet-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2CN$, monokline Blättchen, F. 180°. — *Cyanacet-p-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2CN$, F. 167°. — Versucht man, diese Cyanverbb. mit konz. HCl zu verseifen (Rohr, 140°), so wird unter Abspaltung des Acetylrestes Malonsäure und salzsaures Amin gebildet:

$$RNH \cdot COCH_2CN + 2HCl + 3H_2O = RNH_2 \cdot HCl + CH_2(COOH)_2 + NH_4Cl.$$

Digitized by Google

Die Malonsäure zerfällt dabei weiter in Essigsäure u. CO_2. Alle Chloracetanilide wandeln sich, in alkoh. Lsg. mit Rhodankalium $^1/_2$ Stde. erhitzt, in Rhodanverbb. um:

$$RNH \cdot COCH_2Cl + KSCN = KCl + RNH \cdot COCH_2 \cdot SCN.$$

Rhodanacetanilid, $C_6H_5NH \cdot COCH_2 \cdot SCN$, Nadeln, F. 86—87°. — *Rhodanacet-o-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2 \cdot SCN$, F. 102—103°. — *Rhodanacet-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH \cdot COCH_2 \cdot SCN$, F. 125—126°. — *Rhodanacet-o-α-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2 \cdot SCN$, F. 102°. — *Rhodanacet-p-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COCH_2 \cdot SCN$, F. 133°. — *Rhodanacet-p-phenetidid*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH \cdot COCH_2 \cdot SCN$, F. 164—165°. — *Rhodanacetmethylanilid*, $C_6H_5N(CH_3)COCH_2 \cdot SCN$, F. 69°. (Arch. der Pharm. **238**. 600—14. 10/11.) v. Soden.

G. Frerichs und **H. Beckurts**, *Über die Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide.* Das früher von Rizzo (Gaz. chim. ital. **28**. I. 356; C. **98**. II. 297) als „*Rhodanacetanilid*" beschriebene Prod. ist *Phenylthiohydantoin*, F. 178°, u. läfst sich durch längeres Erhitzen einer Lsg. des von Grothe dargestellten wirklichen Rhodanacetanilids (s. vorst. Ref.) erhalten. — Die von Grothe (l. c.) dargestellten Rhodanacetylverbb. leiten sich, mit Ausnahme des *Rhodanacetmethylanilids*, welches von der Isorhodanessigsäure deriviert, von der normalen Rhodanessigsäure ab. Auch die Chloracetylderivate anderer sekundärer Amine geben mit Kaliumrhodanid Abkömmlinge der Isorhodanessigsäure. Entsprechende Verbb. primärer Amine mit Isorhodanessigsäure scheinen sehr unbeständig zu sein; gelungen ist bis jetzt nur die B. des *Isorhodanacet-p-toluidids* durch sehr kurzes Erhitzen von Kaliumrhodanid mit Chloracet-p-toluidid in alkoh. Lsg.; dasselbe wandelt sich sehr rasch beim Erhitzen seiner Lsg. in die normale Verb. und schliefslich in das isomere *p-Tolylthiohydantoin* um. Über diese Unterss., sowie über analoge Selencyanverbb., wird demnächst eingehender berichtet werden. (Arch. der Pharm. **238**. 615—16. 10/11.) v. Soden.

A. Tschirch und **E. Brüning**, *Untersuchungen über die Sekrete.* 34. *Über den Harzbalsam von Picea vulgaris Link* (*Juraterpentin*). Der aus dem Schweizer Jura stammende Terpentin bildet eine gelbe, dickflüssige M. von schwach saurer Rk. Säurezahl 116—127, k. Verseifungszahl 118—130, h. Verseifungszahl ebenso. Die Unters. wurde in gleicher Weise wie bei den früheren Terpentinen (S. 861 u. 970) ausgeführt. Bestandteile: Freie, sodalösliche Harzsäuren (Resinolsäuren): *Piceapimarinsäure* 2—3%, mit Ammoniumcarbonat extrahiert. *Piceapimarsäure* 1,5—2%, *α-* u. *β-Piceapimarolsäure* 48—50%, sämtlich mit Sodalsg. ausgezogen. — Sodaunlösliche Bestandteile: Ätherisches Öl 32—33% (Verhalten wie gewöhnliches Terpentinöl). *Juroresen* 10—12%. — Spuren von Bitterstoff, Bernsteinsäure etc. 1—2%.

Piceapimarinsäure, $C_{19}H_{30}O_2$, F. 130—132°, amorphes, weifses Pulver, unl. in W., PAe., l. in den üblichen Lösungsmitteln, geruch- und geschmacklos. — *Piceapimarsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$, kryst. blumenkohlartige Drusen, F. 144—145°, optisch inaktiv, identisch mit der gewöhnlichen Pimarsäure. — *α-* u. *β-Piceapimarolsäure*, $C_{25}H_{44}O_2$, lassen sich durch ihre Bleisalze (*α*-S. giebt ein in A. unl. Bleisalz) trennen. Beide SS. bilden weifse, amorphe, geruch- und geschmacklose Pulver, FF. 94—95°. Alle vier SS. geben keine Verseifungszahlen; ihre Cholesterinrkk. zeigen gleiche Färbungen und sind denen des Cholesterins sehr ähnlich. — *Juroresen*, $C_{21}H_{36}O$, weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, F. 169—170°, wl. in PAe., unl. in A., Eg., W. — Cholesterinrkk. analog denen der anderen Resene. (Arch. der Pharm. **238**. 616—30. 10/11. [25/8.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

A. Tschirch und **E. Brüning**, *Untersuchungen über die Sekrete.* — 35. *Über den Harzbalsam von Pinus Pinaster (Bordeauxterpentin).* — Der Bordeauxterpentin bildet eine trübe, zähflüssige, gelbbraune M. von körniger Beschaffenheit (wetzstein-

Digitized by Google

ähnliche Krystalle unter dem Mikroskop) und unangenehmem Geruch und bitterem Geschmack. Enthält keine Methoxylgruppen. Die Untersuchungsmethode war dieselbe wie früher (s. vorstehendes Referat). Mit Ammoniumcarbonat wurde eine der Piceapimarinsäure homologe *Pimarinsäure*, $C_{14}H_{22}O_2$, F. 118—119°, extrahiert. Mit Sodalsg. wurde kryst. *Pimarsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$, welche optisch inaktiv war, isoliert. Diese Inaktivität rührt von der Darstellungsweise her; eine aus Bordeauxkolophonium mit A. isolierte Pimarsäure war schwach linksdrehend. Eine aus einem angeblich „amerikanischen" Kolophonium an Stelle von Abietinsäure erhaltene Pimarsäure war dagegen rechtsdrehend. (Fortsetzung folgt.) (Arch. der Pharm. **238**. 630—40. 10/11. [25/8.] Bern. pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

Guido Maldotti, *Über das Trinitrothymol und einige seiner Derivate.* In ähnlicher Weise wie Lallemand (Ann. Chim. Phys. [3] **49**. 150) hat Vf. durch vorsichtige Einw. von rauchender HNO_3 auf das in H_2SO_4 gel. Dinitrothymol (vgl. Mazzara, Gaz. chim. ital. **20**. 140) das *Trinitrothymol*, $C_6(CH_3)^1(C_3H_7)^4(OH)^3(NO_2)_3^{2,5,6}$, bereitet. Aus Bzl. prismatische, gelbliche Nadeln, F. 111°, swl. in k. W., ll. in A., Ä. und in w. W., bei ca. 150° sich heftig zers., von bitterem Geschmack, stark reizender Wirkung auf die Schleimhäute u. energischem Färbungsvermögen. Cyankalium färbt intensiv rot. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Phenol zu 281, bezw. 285 bestimmt (Theorie 285). — Derivate des Trinitrothymols. *Benzoësäureester*, $C_6(CH_3)(C_3H_7)(NO_2)_3(O \cdot COC_6H_5)$. B. Beim zweistündigen Erhitzen von 6 g Trinitrothymol mit 5 g Benzoylchlorid auf 160° unter einem Druck von 35 cm Hg und darauffolgender Behandlung mit verd. KOH. Aus sd. A. schwachgelbe, seidenglänzende Nadeln, F. 140°, wl. in W. und in PAe., sll. in Bzl., bei 250° sich zers. — *Essigsäureester*, $C_{10}H_{10}(NO_2)_3(O \cdot COCH_3)$. B. Beim fünfstündigen Erhitzen von 10 g Trinitrothymol mit 10 g Acetanhydrid im Einschmelzrohr auf 150° und Behandeln des Reaktionsprod. mit verd. Na_2CO_3. Aus Bzl. a. in konz. Lsg. in hellgelben Schuppen und b. in verd. Lsg. in sehr schönen Tafeln, F. 135°, wl. in Ä., l. in Bzn. und Bzl. — *Äthyläther*, $C_{10}H_{10}(NO_2)_3(O \cdot C_2H_5)$. B. Man bereitet zunächst durch Einw. von Ammoniumcarbonat auf Trinitrothymol u. darauffolgendes Erhitzen das Ammoniumsalz, gelbe Nadeln, und daraus durch Behandlung seiner wss. Lsg. mit $AgNO_3$ das Silbersalz, gelber Nd. Letzteres (7,5 g) giebt beim fünfstündigen Erhitzen mit 4 g C_2H_5J bei Ggw. von absolutem Ä. am Rückflußkühler im Wasserbade den betreffenden Äthyläther, der mittels Natriumbisulfit und Natriumhydroxyd gereinigt wird. Aus A. weiße rhomboidale Schuppen oder (aus verd. Lsgg.) rektanguläre Prismen, F. 75°, l. in A. und in Bzl., unl. in PAe. — *Phenylhydrazinsalz*, $C_{10}H_{10}(NO_2)_3(OH) \cdot N_2H_3C_6H_5$. B. Bei geringem Erwärmen einer Lsg. von 4 g Trinitrothymol in Bzl. mit 2 g Phenylhydrazin. Aus A. gelbe Nadeln, F. 145°. — Die Konstitution dieser Trinitrothymolderivate, deren Analyse vergebens versucht wurde, wurde durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Bzl., resp. beim Phenylhydrazinsalz in Phenol bestätigt. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 365—70. 1/11. [10/7.] Parma. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

Emmet Reid, *Die Hydrolyse von Säureamiden.* Eine Fortsetzung der Arbeit von Ira Remsen u. Emmet Reid (Amer. Chem. J. **21**. 281; C. **99**. I. 1111). Vf. bestimmt mit dem früher beschriebenen Verf. die Verseifungsgeschwindigkeiten substituierter Benzamide, in dem teils HCl, teils Ätzbaryt als verseifende Agenzien gewählt werden. *o-Phenoxybenzamid* wird hierzu aus Salol bereitet und zeigt F. 130° (korr.). *o-Brombenzamid* zeigt F. 155,6° (korr.). Die Verseifungen mit HCl ergeben folgende Durchschnittsgeschwindigkeiten:

Digitized by Google

Benzamid 217

o-Cl	33,3	o-Br	17,7	o-J	11,0		
o-OH	45,4	o-OCH_3	121,0	o-OC_2H_5	97,0	o-OC_6H_5	56
o-NO_2	5,6	(o-NH_2)	17,8	o-$N(CH_3)_2$	12,0		
o-CH_3	22,7						
		m-Br	218	m-J	189		
p-Cl	208	p-Br	204	p-J	164		
m-NO_2	204	m-NH_2	185	m-CH_3	201		
p-NO_2	245	p-NH_2	198	p-CH_3	183		
		p-OCH_3	131	p-OC_2H_5	185		

Mit Ätzbaryt werden folgende Durchschnittsgeschwindigkeiten erzielt, welche nicht unwesentlich von den mit HCl erzielten abweichen:

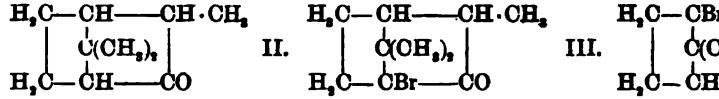
Benzamid 944

o-Cl	489	o-Br	291	o-J	130		
o-OH	60	o-OCH_3	528	o-OC_2H_5	360	o-OC_6H_5	427
o-CH_3	50,5	o-$N(CH_3)_2$	152				
		m-Br	2820	m-J	2450	m-NO_2	5300
p-Cl	1800	p-Br	1800	p-J	1590	(p-NO_2	6300)
m-NH_2	885	m-CH_3	752	m-OH	165		
p-NH_2	178	p-CH_3	623			p-OCH_3	462

In einer ausführlichen Diskussion dieser Resultate konstruiert Vf. die Kurven dieser Verseifungsgeschwindigkeiten. (Amer. Chem. J. **24**. 397—424. 16/11. [28/6.] Charleston S. C. College of Charleston.) FROMM.

L. Balbiano, *Über das Bromfenchon.* Vf. hat gehofft, durch Oxydation des Monobromfenchons einen Beitrag zur Konstitution des Fenchons zu liefern in ähnlicher Weise, wie Vf. es beim Monobromcampher gemacht. Jedoch haben die Verss. in dieser Beziehung bisher kein positives Ergebnis gehabt.

Bromfenchon, $C_{10}H_{15}OBr$. Darst. Man erhitzt 50 ccm Fenchon, Kp. 194—195°, am Rückflußkühler im Ölbade auf 140—150° und fügt mittels einer Bürette tropfenweise 19,5 ccm Brom hinzu. Man destilliert mit Wasserdampf, extrahiert das Destillat, D. >1, mit Ä. u. fraktioniert den beim Verdampfen des Ä. hinterbleibenden Rückstand unter vermindertem Druck. Gelbliches Öl von aromatischem Geruch, Kp_5. 107°, Kp_{14}. 120°, D^{15}_{15}. 1,328, unl. in W., l. in organischen Solvenzien. Bei gewöhnlichem Druck ist es nicht unzers. destillierbar. In absolutem A. zeigt es das spezifische Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -6{,}8°$. Bei der Reduktion in alkoh. Lsg. mittels Zink und verd. H_2SO_4 lieferte das Bromfenchon das *Fenchon* $C_{10}H_{16}O$ zurück, während bei einer Oxydation mittels Kaliumpermanganat, Chromsäure, sowie des CARO'schen Reagenzes keine Spur von Dimethylmalonsäure, dem ständigen Oxydationsprod. des Fenchons, entstand. Danach ist durch den Eintritt von 1 Atom Brom in das Molekül des Fenchons (Formel I.) die B. der Dimethylmalonsäure unmöglich geworden, und kann demnach dem Bromfenchon nur die Formel II. oder III. zugeschrieben

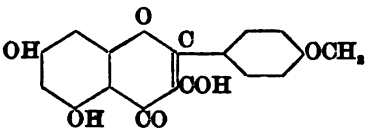


werden. Für die obige Formel des Fenchons spricht auch, daß Fenchon im Gegensatz zum Campher, der die für Kondensationen geeignete Gruppe $-CH_2-CO-CH=$ enthält, unter keinen Bedingungen mit Benzaldehyd bei Ggw. von Natriumäthylat

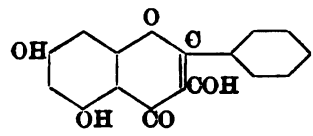
Digitized by Google

reagiert. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 382—88. 1/11. [1/8.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH.

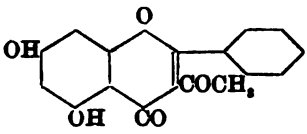
Giuseppe Testoni, *Über die in der Galangawurzel enthaltenen krystallinischen Substanzen.* JAHNS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2385. 2807) extrahierte aus den Galangawurzeln das *Galangin*, $C_{15}H_{10}O_5$, das *Camphorid*, $C_{16}H_{12}O_6$, und das *Alpinin*, $C_{17}H_{12}O_6$. Letzteres ist nach den Unterss. des Vf.'s ein allerdings ziemlich homogenes Gemisch von Galangin und Camphorid, F. 170—177°. Dagegen fand Vf. in der Galangawurzel noch einen dritten Körper, den er als *Monomethyläther des Galangins*, $C_{16}H_{12}O_5$, anspricht. Letzterer besitzt, bei Annahme der von VON KOSTANECKI und Schülern angegebenen Formeln (I. und II.) für Camphorid und Galangin, die Konstitutionsformel III. oder IV., von denen die erstere mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat.

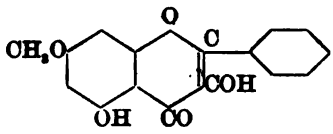
I. 

Camphorid.

II. 

Galangin.

III. 

IV. 

Experimenteller Teil. Das alkoh. Extrakt aus den Galangawurzeln von MERCK in Darmstadt, eine dunkelbraune, viskose, stark aromatisch riechende M., wurde k. mit der doppelten Menge Bzl. gemischt, filtriert und die ungel. bleibenden Krystalle nach dem Waschen und Trocknen in etwa dem gleichen Vol. A. gel. Von der beim Abkühlen erstarrenden M. blieb beim Abfiltrieren und Waschen mit möglichst geringen Mengen A. das Camphorid neben geringen Mengen des Monomethyläthers des Galangins zurück, während die gelbbraunen Mutterlaugen fast ausschliefslich das Galangin enthielten. — *Camphorid* krystallisiert aus Methylalkohol in langen, glänzenden, goldgelben Nadeln, $C_{16}H_{12}O_6 + CH_3OH$, F. 227—229°, die ihren Krystallalkohol bei 100° völlig verlieren und beim Erhitzen eine fahle, gelbe Farbe annehmen. Das Vorhandensein von drei freien Hydroxylgruppen im Camphorid folgt daraus, dafs dasselbe beim mehrstündigen Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid ein *Triacetylderivat*, $C_{15}H_6O_5(C_2H_3O)_3(OCH_3)$, aus A. fast vollkommen weifse Nadeln, F. 193—194°, und bei Behandlung mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. ein *Tribenzoylderivat*, $C_{15}H_6O_5(C_7H_5O)_3(OCH_3)$, aus Eg. weifse elektrische Krystalle, F. 177—178°, liefert. Daneben finden sich in den Mutterlaugen der Trisubstitutionsprodd. stärker gefärbte Verbb., vielleicht die von JAHNS (l. c.) und GORDIN (On the crystallised substances contained in the Galangal root, Inaug.-Diss.) beschriebenen Disubstitutionsprodd. Bei der Alkylierung liefert das Camphorid als Oxyflavonderivat gemäfs der Regel von VON KOSTANECKI und DREHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 71) nur Dialkylderivate, indem das in o-Stellung zum Carbonyl befindliche Hydroxyl sich nicht methylieren läfst, allerdings erleidet diese Rk. infolge der Ggw. des leicht in der Keto- oder Mischform auftretenden Phloroglucinringes in gewissen Fällen Komplikationen. So entsteht beim Erhitzen des Camphorids in alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge KOH und CH_3J am Rückflufskühler ein *Körper*, $C_{19}H_{20}O_6$, aus Methylalkohol gelbe quadratische oder rektanguläre Tafeln, F. 178°, der von seinen drei Methylgruppen nur zwei als „OCH_3" enthielt, wie es aus der Bestimmung der

Digitized by Google

Methoxylgruppen hervorging. Daneben bilden sich noch zwei nicht näher untersuchte *Körper*, von denen a) gelbe, wollige Nadeln bei 154—155° und b) glänzende, gelbe Nadeln bei 138—140° schm. Anders wie bei der Methylierung entsteht bei der Äthylierung fast ausschliefslich der *Diäthyläther des Camphorids*, $C_{16}H_{10}O_4(OC_2H_5)_2$, aus Methylalkohol feine, gelbe, baumwollartige Nadeln, F. 137—139°, unl. in W., ll. in organischen Solvenzien, u. nur geringe Mengen eines *Prod.*, $C_{16}H_8(C_2H_5)O_4(OC_2H_5)_2$, aus PAe. lange, baumwollartige, gelbe Nadeln, F. 125—126°. Bei der Behandlung mit Alkali lieferte der Diäthyläther des Camphorids *Monoäthylphloroglucin* und *Anissäure*.

Monomethyläther des Galangins, $C_{15}H_9O_4 \cdot OCH_3$. Aus Methylalkohol hellgelbe, quadratische Tafeln, F. gegen 300°; in konz. KOH mit intensiver Gelbfärbung l., durch konz. NaOH als Natriumsalz in sehr feinen, gelben Nadeln fällbar, in konz. H_2SO_4 mit Gelbfärbung l., unter Auftreten einer grünen Fluoreszenz. Liefert beim dreistündigen Erhitzen von 2 g der Substanz mit 20 ccm Acetanhydrid ein *Diacetylderivat*, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, aus A. gelblichweifse Blättchen, F. 175—176°, das noch zwei Atome Brom addiert unter B. eines *Körpers* $C_{20}H_{16}O_7Br_2$, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 202°. Bei der Reduktion mit HJ liefert der vom Vf. neu in der Galangawurzel aufgefundene Körper — und daraus ergiebt sich seine Konstitution — *Galangin*, $C_{15}H_{10}O_5$, das aus Bzl. mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6 krystallisiert, das es bei 100° völlig verliert. F. 219—221°. Bei der Oxydation liefert dieser Monomethyläther des Galangins Benzoësäure und Oxalsäure. — Vf. erwähnt schliefslich noch ein wachsähnliches *Produkt*, aus Bzl. gelbe Körnchen, F. 70—71°, das er bei der Reinigung obiger Substanzen isolierte. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 327—39. 1/11. [16/7.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Heinrich Walbaum, *Zur Kenntnis des Neroliöles*. Veranlafst durch die Mitteilung von H. und E. ERDMANN (S. 442) stellt Vf. nochmals fest, dafs die erste wissenschaftliche Veröffentlichung über das V. von Anthranilsäuremethylester im Neroliöl von ihm herrühre (vgl. J. pr. Chem. **59**. 350; C. **99**. I. 1043. 1131). Die Patentanmeldung H. 5958, welche keine analytischen Belege enthält, wurde am 5. Juli 1900 veröffentlicht. — Bezüglich des Nachweises von *Furfurol* in Nelkenöl verweist Vf. auf den Bericht von SCHIMMEL & Co. vom Oktober 1896 (vgl. C. **96**. II. 978). Dort ist das aus Nelkenöl gewonnene Furfurol durch Kp. und Phenylhydrazon identifiziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2994. 12/11. [7. Aug.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HESSE.

H. v. Soden und **W. Rojahn**, *Über die Bestandteile des westindischen Sandelholzöles*. II. In Fortsetzung einer früheren Unters. von H. v. SODEN (Pharm. Ztg. **45**. 229; C. **1900**. I. 858) haben Vff. versucht, das *Amyrol* durch sehr häufige Fraktionierung im Vakuum (vgl. Santalol S. 478) zu zerlegen. Nach den erhaltenen noch nicht ganz abgeschlossenen Resultaten zu urteilen, besteht Amyrol höchst wahrscheinlich aus zwei sekundären oder tertiären Sesquiterpenalkoholen. Der höher sd., in gröfserer Menge vorhandene, sehr dickflüssige A. hat die Zus. $C_{15}H_{25}OH$, Kp. 299°, D^{15}. ca. 0,987, optische Drehung ca. + 36°. Der zweite voraussichtlich vorhandene, noch nicht rein dargestellte Sesquiterpenalkohol siedet niedriger, scheint die Zus. $C_{15}H_{22} \cdot OH$ zu haben und optisch inaktiv zu sein.

Aus den angesäuerten Verseifungslaugen des westindischen Sandelholzöles (l. c.) wurde durch Ausäthern ein aromatisch und nach Essigsäure riechendes Öl erhalten, das, mit $NaHCO_3$-Lsg. von SS. befreit, Krystalle einer neuen Verb. zurückliefs, welche mit Ä. gewaschen u. aus CH_3OH umkrystallisiert wurde. Diese „*Amyrolin*" genannte Substanz, deren Analysen auf $C_{14}H_{12}O_3$ stimmten (Ausbeute 0,1%) bildet farb-, geruch- und geschmacklose, derbe Krystalle vom F. 117°, welche in h. A. mit bläulicher, in alkoh. KOH mit gelbgrüner Fluoreszenz l. sind. Bei der Bromierung des

Digitized by Google

Amyrolins in Eg. entsteht ein in Eg. lösliches u. ein unl. Additionsprod. Letzteres, weifses Pulver, F. 157—159°, ist augenscheinlich ein *Dibromid*, $C_{14}H_{18}O_2Br_2$. Das Amyrolin scheint ein aromatischer, laktonartiger Körper zu sein. (Pharm. Ztg. **45**. 878. 14/11. [2/11.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) v. SODEN.

M. Gomberg, *Über die Darstellung von Triphenylchlormethan.* Vf. hat der Darstellung von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3CCl$ so verbessert, dafs eine Ausbeute von 70—80% erzielt werden kann. Er verwendet hierzu Aluminiumchlorid, das aus metallischem Aluminium und Chlor dargestellt ist. Ein Teil Kohlenstofftetrachlorid und 3,5 Teile Bzl., beide sorgfältig getrocknet und fraktioniert, werden nach und nach mit 1,25 Teilen Aluminiumchlorid versetzt. Wenn die heftige Reaktion nachläfst, wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann unter Rühren auf Eis gegossen. Man schüttelt mit Bzl. aus, wäscht die Bzl.-Lsg. mit eiskalter verd. HCl und dann mit Eiswasser, trocknet und konzentriert. Aus der Mutterlauge kann noch eine gewisse Menge durch Fällung mit Ä. gewonnen werden. Das *Triphenylchlormethan* schm. bei 108—112° (HEMILIAN giebt 105—115° an.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 752—57. 16/11. [4/10.]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3144—49. Univ. of Michigan Chem. Lab.) FROMM.

M. Gomberg, *Ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff: Triphenylmethyl.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Einw. von Metallen, Silber, Quecksilber, am besten Zinkstaub auf Triphenylchlormethan (oder Triphenylbrommethan) entsteht eine sauerstoffhaltige Verb. Das *Di-triphenylmethylperoxyd*, sechsseitige Krystalle aus CS_2, F. 185—186°, swl. in allen Mitteln, welcher Vf. die Formel $(C_6H_5)_3C{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}C(C_6H_5)_3$ zuschreibt. Diese Verb. kann auch durch Einw. von Natriumsuperoxyd (Bariumsuperoxyd) auf Triphenylchlormethan und durch Einw. von Sauerstoff auf den unten zu beschreibenden KW-stoff erhalten werden. Durch konz. H_2SO_4 geht das Peroxyd in Triphenylcarbinol über:

$$(C_6H_5)_3C{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}C(C_6H_5)_3 + H_2O = 2(C_6H_5)_3COH + O.$$

Mit rauchender HNO_3 bildet das Peroxyd das *Di-trinitrophenylmethylperoxyd* $(C_6H_4NO_2)_3C{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}C(C_6H_4NO_2)_3$, Krystalle aus Nitrobenzol durch PAe., unl. in allen Mitteln. — Die B. einer sauerstoffhaltigen Verb. bei der oben erwähnten Rk. ist die Folge der Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Wird dieser sorgfältig ausgeschlossen dadurch, dafs man in eigens konstruiertem App. im CO_2-Strome arbeitet, so entsteht ein KW-stoff in grofsen Krystallen (aus CS_2), sll. in Bzl., dem Vf. auf Grund seiner Eigenschaften die Formel eines *Triphenymethyls*, $(C_6H_5)_3C$ zuschreibt. Diese Verb. ist aufserordentlich ungesättigt und konnte daher nicht analysiert werden; sobald der KW-stoff mit Luft in Berührung kommt, nimmt er Sauerstoff auf und geht in das Peroxyd über, Vf. illustriert diesen Vorgang durch die Gleichung:

$$2(C_6H_5)_3C + O:O = (C_6H_5)_3C{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}C(C_6H_5)_3.$$

Chlor und Brom werden addiert, wirken aber auch sofort substituierend. Jod wird in CS_2-Lsg. bei 0° sofort entfärbt, indem *Triphenyljodmethan*, $(C_6H_5)_3CJ$, entsteht, eine sehr unbeständige Verb., welche aus CS_2 durch Rhigolen krystallisiert gefällt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 757—71. 16/11. [4/10.]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3150—63. Univ. of Michigan Univ.-Lab.) FROMM.

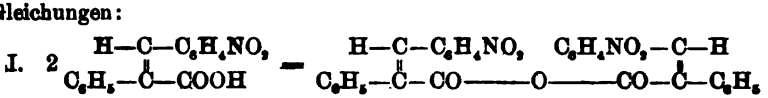
Hugo Weil, *Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase* (*Erwiderung*). Die *„rote Rosanilinbase"*, welche v. GEORGIEVICS (Monatshefte f. Chemie **17**. 4; **21**. 407; C. **96**. I. 699; **1900**. II. 264) durch Fällen einer k. verd. Fuchsinlsg. mit der berechneten Menge Natronlauge erhalten hat, ist weiter nichts als ein Gemenge der gewöhnlichen Rosanilinbase mit etwas Fuchsin (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1541. 2677; C. **96**. II. 243; **97**. I. 46). Bei neuerdings angestellten Verss. enthielt

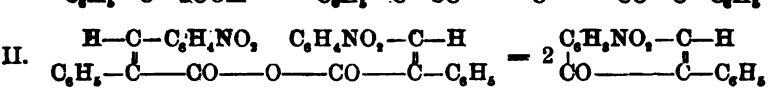
Digitized by Google

das Präparat, ein rotes, aschefreies Pulver, 0,55—0,91% Salzsäure, d. h. 5,3—8,4% Fuchsin. Kocht man die „rote Base" mit W. aus, so geht das Fuchsin in Lsg., unter Hinterlassung von gewöhnlicher Rosanilinbase. Die neueren, von V. GEORGIEVICS zu gunsten seiner Auffassung angeführten Experimente sind nicht beweisend; die Abhandlung von HANTZSCH und OSSWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 278; C. **1900**. I. 595) citiert V. GEORGIEVICS mit Unrecht zu seinen gunsten, da HANTZSCH (nach einer Privatmitteilung an den Vf.) „mit der Existenz der Rosaniliniumbase in wss. Lsg. und in dissociiertem Zustande auch deren Nichtexistenz im festen Zustande und in indifferenten Lösungsmitteln nachgewiesen zu haben glaubt". (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3141—44. 26/11. [1/11.] Basel.) STELZNER.

Marussia Bakunin, *Über die Bildung der Indone in Beziehung zu den Stereoisomerieverhältnissen, u. über eine neue Methode zur Bereitung der Indone, Anhydride und Äther.* Bekanntlich tritt bei Verbb. mit offener Kette, enthaltend eine Phenol- u. Carboxylgruppe, Ringbildung nur ein, wenn die relative Stellung dieser Gruppen im Raume es erlaubt, d. h. wenn Phenol und Carboxyl in derselben Ebene sich befinden. So liefert z. B. nach LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2095. 2903; C. **98**. II. 779; **99**. I. 36) die Allozimmtsäure leicht Truxon, $(C_9H_6O)_x$, die Zimmtsäure dagegen nur Spuren davon, so daſs die B. von Indenderivaten von Bedeutung für die Erkennung der Konfiguration einer Verb. wird. Jedoch versagt in vielen Fällen die als Entwässerungsmittel benutzte H_2SO_4, und empfiehlt Vf. statt dessen Phosphorsäureanhydrid bei Ggw. eines neutralen Lösungsmittels zu verwenden. Diese neue Anhydrisierungsmethode giebt, wie aus den Versa. des Vf.'s ersichtlich, auch bei der Darst. von Äthern u. Anhydriden jeder Art gute Resultate.

I. Phenylnitrozimmtsäuren. (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **25**. I. 137; **27**. II. 34; C. **95**. I. 1062; **97**. II. 662.) Entwässerung der Phenyl-p-nitroallozimmtsäure (Hydratform), F. 107°. Man fügt zu der zum Sieden erhitzten Chloroformlsg. der S. allmählich P_2O_5. Die Rk. verläuft in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen:





und zwar in der Weise, daſs zunächst das betreffende *Anhydrid der Phenylnitrozimmtsäure*, $(C_{15}H_{10}NO_2)_2O$, aus Aceton gelbe Krystalle, F. 182°, in weiterer Rk. aus diesem das entsprechende *Phenylnitroindon*, $C_{15}H_9NO_3$, rote Nadeln, F. 215—217°, wl. in A., Ä. u. PAe., sich bildet. Letzteres entsteht fast ausschliefslich, wenn man P_2O_5 in Toluollsg. wirken läſst, während in Benzinlsg. die Rk. wie in Chloroformlsg. vor sich geht. Beim Kochen mit Hydroxylamin liefert das Indon in alkoh. Lsg. einen ziegelroten *Körper*, F. 227—233°, nebst einem gelben, in den Mutterlaugen sich findenden *Produkt*, F. 238°, beim Kochen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. einen *Körper*, F. 180—185°. — Entwässerung der m-Säure, F. 195°, mittels P_2O_5. Dieselbe verläuft in Chloroformlsg. wie bei der p-Säure, jedoch gelingt die Trennung der Reaktionsprodd. nur schwer. Das betreffende *Indon*, glänzende, ziegelrote Schuppen, F. 194—200°, bezw. 205°, giebt mit Hydroxylamin ein *Produkt*, aus Chlf. gelbe Nadeln, F. 235—240°, mit Phenylhydrazin einen ziegelroten *Körper*, F. 110°, und mit Malonsäureäthylester bei Ggw. von Natriumalkoholat eine intensive weinrote Färbung, wobei sich eine feste M. absetzt, die mit Essigsäure ein Öl liefert. — Entwässerung der o-Säure, F. 147°, mittels P_2O_5. Beim Verdampfen des Chlf. hinterblieb ein roter *Körper*, F. 139°.

Digitized by Google

Weit schwieriger als diese Allozimmtsäurederivate liefsen sich, in Übereinstimmung mit der Theorie, die entsprechenden Phenylnitrozimmtsäuren anhydrisieren, die ja zunächst noch eine molekulare Umlagerung erleiden müssen. Am ehesten geht diese Rk. noch bei der o-Säure, F. 195°, vor sich, die einmal das betreffende *Anhydrid*, $(C_{15}H_{10}NO_3)_2O$, strohgelbe, krystallinische M., F. 116°, sowie andererseits bei längerem Erhitzen, zumal in Toluol, das bereits aus der entsprechenden Allozimmtsäure erhaltene *Indon*, F. 139°, unl. in W., l. in A., l. in HNO_3 u. in H_2SO_4, liefert. Aus diesen sauren Lsgg. fällt W. eine gelbe *Substanz*, sll. in W. und in A., aus. Am Licht verwandelt sich das Indon in einen gelblichen *Körper*, F. über 300°. Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet das Indon anscheinend das betreffende *Oxim*, aus Chlf. gelbe, glänzende Nadeln, F. 230°, mit Phenylhydrazin zinnoberrote Nadeln, F. 145—150°, bezw. 155°; mit Malonester färbt es sich in alkoh. oder Benzinlsg. bei Ggw. von Natriumalkoholat intensiv rot. Vf. gewann auch noch aus der *p-Säure*, F. 214°, das entsprechende *Anhydrid*, aus Aceton gelbe Krystalle, F. 162°, wl. in A. u. Ä., die mit Bariumhydroxyd die betreffende S. zurückbilden, sowie kleine Mengen des allerdings etwas verunreinigten *Indons*, F. 210°, neben einer fast weifsen, bei 240° schm. *Substanz*. Auch die *Phenylnitro-m-zimmtsäure*, F. 181°, liefs sich schliefslich in ihr *Anhydrid*, aus Aceton gelbe Nadeln, F. 151°, sowie in das *Indon* überführen unter gleichzeitiger B. einer weifsen, bei ca. 240° schm. *Substanz*.

Verhalten der Phenylzimmtsäuren gegen P_2O_5. (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **27**. II. 48; C. **97**. II. 663.) Die gewöhnliche Phenylzimmtsäure, F. 170°, gab zwar in Chloroformlsg. ein *Anhydrid*, F. 186—187°, die entsprechende Alloxzimmtsäure, F. 138°, dagegen einen roten Körper, ein *Indon*, F. gegen 100°, neben einem niedriger schm. Körper. Ganz ebenso verhalten sich anscheinend die stereoisomeren Zimmtsäuren, indem nur die Alloxzimmtsäure ein Indon zu geben scheint. Die *Oxyphenylzimmtsäure* von Oglialoro (Gaz. chim. ital. **10**. 875) (vergl. folg. Ref.) lieferte mit P_2O_5 ein *Anhydrid*, $(C_{15}H_{11}O_3)_2O$, aus A. Nadeln, F. 110—111°.

II. Bereitung von Phenoläthern mittels P_2O_5. Die *Phenylnitrozimmtsäuren* liefsen sich in Chloroformlsg. mittels Phenol u. P_2O_5 leicht in die betreffenden *Phenoläther*, unl. in W., überführen. Der aus der *o-Säure* bereitete Ä. schm. bei 115°, der aus der *m-Säure* bei 130°, der aus der *p-Säure*, F. 107°, bei 110°, der aus der *p-Säure*, F. 214°, bei 175—176°. Letzterer, aus A. gelbe Krystalle, F. 175 bis 176°, entsprach bei der Analyse der Zus. $C_{15}H_{10}NO_4C_6H_5$. — Die Anwendbarkeit der neuen Methode bewährte sich auch bei der Darst. der *Phenoläther der Zimmtsäure*, $C_9H_7O_2 \cdot C_6H_5$, F. 72°, der *Benzoësäure*, F. 68°, des *Salols*, F. 42°, des *Diphenylbernsteinsäureesters*, $C_2H_4(COOC_6H_5)_2$, F. 120°, sowie des *Phenylmonochloracetats*, F. 43 bis 44°. Verss., auch andere Ester wie die Äthyl- u. Methylester auf diese Weise zu gewinnen, waren bisher erfolglos, da P_2O_5 zu heftig mit Äthylalkohol reagiert.

III. Anhydride anderer organischer Säuren. *Maleïnsäure* wird in Toluollsg. durch P_2O_5 rasch und vollständig in ihr *Anhydrid*, F. 60°, übergeführt, *Fumarsäure* dagegen nicht. Auch *Bernsteinsäure*, *Citrakonsäure* u. *Itakonsäure* gaben in Toluollsg. mit P_2O_5 in glatter Rk. die entsprechenden *Anhydride*, ebenso *Phtalsäure* in Veratrol, Anisol oder Phenollsg. *Oxalsäure* lieferte dabei in gleicher Weise wie auch die anderen untersuchten SS. intermediär ein Additionsprod. mit P_2O_5, ähnlich wie man es bei Anhydrisierung mittels H_2SO_4 beobachtet hat. — Da auch *Campersäure* bei kurzem Kochen in Toluollsg. mit P_2O_5 ein *Anhydrid*, F. 217°, liefert, folgt für diese S., dafs sie Carboxyl und Phenyl in einer Ebene enthält. — *Salicylsäure* blieb in Chloroformlsg. beim Kochen mit P_2O_5 unverändert, in Toluollsg. hinterblieb nach Entfernung der unangegriffenen Salicylsäure eine weifse, unl. *Masse*, F. 220—230°.

Darst. von Phosphoroxychlorid. Dieselbe gelingt glatt und schnell bei Einw. von P_2O_5 auf PCl_5 in Xylol, Toluol oder Benzollsg., z. B. auf 40 g PCl_5 in 50 ccm Bzl.; allerdings läfst sich das gebildete $POCl_3$ durch Dest. kaum von dem

Digitized by Google

angewandten Lösungsmittel befreien. — In einer Schlufstabelle stellt Vf. die kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte der von ihm beschriebenen Körper zusammen. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 340—64. 1/11. [Aug.] Neapel. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Marussia Bakunin, *Über die Oxyphenylzimmtsäure.* Bei der Einw. von Benzaldehyd und Acetanhydrid auf Oxyphenylnatriumacetat in der von VANDEVELDE (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **33**. 221; C. **97**. 1. 1120) angegebenen Weise entstehen *Oxyphenylzimmtsäure* (vgl. OGLIALORO, Gaz. chim. ital. **10**. 875), F. 181°, u. *Zimmtsäure*, F. 133°. Die von VANDEVELDE (l. c.) beschriebene *Phenoxyzimmtsäure*, F. 121°, ist nichts als ein Gemisch obiger SS., und ihre angeblichen Derivate, ein *Anilinsalz*, F. 136°, eine *Phenoxyhydroxizimmtsäure*, F. 81°, sind Derivate der Oxyphenylzimmtsäure, F. 181°, während der von VANDEVELDE erwähnte *Phenoläther*, F. 74°, wohl als der entsprechende Äther der Zimmtsäure anzusehen ist. — Vf. identifiziert die Zimmtsäure durch verschiedene Derivate, wie das Silbersalz, $C_9H_7O_2Ag$, Bariumsalz, $(C_9H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$, den Methylester, die Hydrozimmtsäure etc., und fand hinsichtlich der Oxyphenylzimmtsäure, F. 181—182°, und ihrer Derivate, wie des Barytsalzes, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 10H_2O$, des Silbersalzes, des *Methylesters*, $C_{16}H_{14}O_3$, F. 60—61°, etc. die Angaben von OGLIALORO (l. c.) bestätigt. Bei der Reduktion der Oxyphenylzimmtsäure mittels Natriumamalgam erhielt Vf. ein offenbar mit dem von VANDEVELDE aus der S. F. 121° erhaltenen Körper identisches *Produkt*, das jedoch schon bei 69—70° schmilzt. Den *Phenoläther der Oxyphenylzimmtsäure*, $C_{14}H_{11}O \cdot CO_2C_6H_5$, aus A. weifse, glänzende Krystalle, F. 107—108°, bereitete Vf. nach seiner neuen Methode (vgl. vorst. Ref.) durch ganz kurzes Kochen der betreffenden S. in Chloroformlsg. mit Phenol unter Zusatz von P_2O_5. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 370—77. 1/11. [Aug.] Neapel. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Schlagdenhauffen und **Reeb**, *Über ein neues Glucosid aus Erysimumsamen (Cruciferen).* Nach den Unterss. der Vff. enthält der Samen von Erysimum aureum aufser einem Alkaloid ein Glucosid der Formel $(C_4H_7O_2)_n$, welches sie *Erysimin* nennen. Eingehender wird die Gewinnung dieses Glucosids aus den Samen beschrieben. Das Erysimin ist eine amorphe, hellgelbe, etwas hygroskopische M., F. 190°, ll. in W. und A., unl. in Ä., Chlf., Bzn. und CS_2. — Die physiologischen Unterss. ergaben, dafs das Erysimin ein starkes Herzgift ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 753—55. [5/11.*].) HESSE.

G. Guérin, *Über einen charakteristischen Unterschied des Eieralbumins, der Serine und Serumglobuline.* Die Serine, welche man mit 15—20% Formalin versetzt hat, geben keine Fällung; sie verlieren nach und nach die Fähigkeit durch die Wärme koaguliert und mit HNO_3 in der Kälte gefällt zu werden. — Lsgg. von Eieralbumin bleiben unter gleichen Bedingungen klar und sind in der Hitze nicht koagulierbar, werden aber durch HNO_3 in der Kälte gefällt. — Dagegen werden die Serumglobuline durch Formol nach und nach unl.; konz. Lsgg. davon geben mit demselben eine gelatinöse Fällung, verd. Lsgg. einen flockigen oder pulverigen Nd. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 465. 15/11. [4/10.] Nancy.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Alexandre Hébert, *Notiz über den Pflanzensaft III.* (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 927, **17**. 88; C. **95**. II. 931, **97**. I. 390). Bei der Unters. des Saftes der Vanillepflanze (Vanilla planifolia), welche wegen der Krankheitserscheinungen (Vanillismus) beim Arbeiten mit der Vanille und dem Vanillesaft unternommen wurde, fand Vf., dafs der frische Saft eine grofse Menge kleiner Krystalle von *Cal-*

Digitized by Google

ciumoxalat enthält, welche sich beim Stehen vermehrt. Ausbeute: ca. 4 g aus 100 ccm Saft. Die von den Krystallen abfiltrierte Fl. giebt ca. 1,46% Trockenrückstand, von welchem 1,02% organische u. 0,44% anorganische Substanz sind. Die Aschenanalyse ergab die Ggw. von CO_2, H_2SO_4, H_3PO_4 (Spur), Kieselsäure, Cl, Eisenoxyd, Thonerde (Spur), Kalk (grofse Menge), Magnesia, K und Na. In dem vom Calciumoxalat abfiltrierten Saft wurden Albuminoide und eine geringe Menge Substanzen, welche FEHLING'sche Lsg. reduzieren, nachgewiesen. Fette und Alkaloide wurden nicht aufgefunden. Bei der Abwesenheit von Alkaloiden u. der geringen sauren Rk. des Vanillesaftes kann man sich die Einw. dieses Saftes auf die Gewebe schlecht erklären. Das Calciumoxalat kann diese Einw. nicht hervorrufen. Wohl aber könnte sich beständig freie Oxalsäure aus demselben bilden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 839—42. 5/11.)
HESSE.

Walter Bräutigam, *Über das Tiliadin, einen Bestandteil der Lindenrinde.* (Fortsetzung von S. 983.) Cl u. Br wirken, in Chlf. gel., auf Tiliadin unter B. harziger Derivate ein. Tiliadin läfst sich weder acetylieren, noch benzoylieren und wird von Permanganat schwierig oxydiert (B. eines harzartigen *Dioxyds*, $C_{21}H_{32}O_4$?). Mit alkoh. KOH auf 150° erhitzt (Rohr), geht Tiliadin in eine Verb. $C_{18}H_{18}O$, Nadeln, F. 179 bis 180°, über. Tiliadin gehört nicht zu den Cholesterinen. (Arch. der Pharm. **238**. 561—67. 10/11.)
V. SODEN.

Eug. Charabot, *Über die Bildung der Terpenverbindungen in der Geraniumpflanze.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 806—8. 12/11. — C. **1900**. II. 1024.)
HESSE.

J. Formánek, *Der Farbstoff der roten Rübe und sein Absorptionsspektrum.* Vf. schliefst aus der ungleichartigen Verschiebung, welche die Absorptionsstreifen eines warm bereiteten wss. oder alkoh. Auszuges zerschnittenet *roter Rüben* beim Versetzen mit SS. oder Ammoniak erleiden, auf die Anwesenheit zweier *Farbstoffe*; eines *roten* mit einem Absorptionsstreifen im Gelb und eines *gelben* mit zwei verschieden starken Streifen im Blau; der rote verwandelt sich beim Erwärmen der Lagg. in den gelben, so dafs die Lsg. zuletzt gelb wird, u. der Streifen im Gelb verschwindet. Lagg., die nur den roten Farbstoff enthielten, gewann Vf. durch Auslangen frischer Rübenschnitte mit k. W. oder A.; sie zeigten nur den Absorptionsstreifen im Gelb. Der rote Farbstoff liefs sich wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isolieren. (J. pr. Chem. [2] **62**. 310—14. 19/10. Prag. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel.) RASSOW.

A. G. Perkin und **E. J. Wilkinson**, *Der Farbstoff der Blüten von Delphinium consolida.* Die Ggw. eines gelben Farbstoffs in diesen Blüten, in Form eines *Glucosids*, ist schon erwähnt worden (J. Chem. Soc. London **73**. 275. C. **98**. I. 1137). Die Verb. bildet gelbe Nadeln, hat die Zus. $C_{15}H_{10}O_6$ und liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin und p-Hydroxybenzoësäure. Die *Tetraacetylverbindung* $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$ zeigt ein merkwürdiges Verhalten. Krystallisiert man sie aus A um, so schm. sie bei 114—116°, wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 181—183°, und zwar nicht infolge von Krystallalkoholgehalt. Das Sulfat $C_{15}H_{10}O_6 \cdot H_2SO_4$ bildet orangerote Nadeln; das Jodhydrat $C_{15}H_{10}O_6 \cdot HJ$ und das Kaliumsalz $C_{15}H_9O_6K$ sind wenig beständig. Der Farbstoff zeigt Eigenschaften, die denen des Campherols gleichen, das durch Zers. seines Methyläthers Campherid erhalten wurde, welch letzterer in Alpinia officinarum vorkommt. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 182—183.)
POSNER.

C. J. Koning, *Die Veränderung der Chromatophoren und aufgelösten Farbstoffe durch Enzyme.* Das Absterben lebender Wesen, bei dem das Protoplasma vernichtet wird, das Enzym aber wirksam bleibt, wird mit *Nekrobiose* bezeichnet. Ein Beispiel hierfür ist die Farbenveränderung der teilweise absterbenden Blätter von Isatis tinctoria,

Digitized by Google

hervorgerufen durch die Wirkung des Enzyms Isatase auf das Isatan, eine lockere Verb. des Indoxyls. Will man also möglichst die natürliche Farbe der Pflanzen, z. B. der Campanula rotundifolia, erhalten, so muſs man die Pflanze einer höheren Temperatur aussetzen, damit sie durch Nekrose abstirbt, wobei mit dem Protoplasma zugleich auch das Enzym vernichtet wird. Die Enzyme können auch als Katalysatoren wirken, ferner tritt häufig bei der Nekrobiose durch die Wirkung spezifischer Enzyme eine Spaltung der Glucoside der Pflanze ein. Zum Schluſs erörtert Vf. die Wirkung der das Chlorophyll begleitenden Farbstoffe, speziell des Carotins und Anthocyans. (Pharm. Weekbl. **1900**. Nr. 21. 23. 24; Apoth.-Ztg. **15**. 785—86. 10/11.)
DÜSTERBEHN.

Th. Schloesing junior, *Über den Gaswechsel zwischen den ganzen Pflanzen und der Atmosphäre.* Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 1017. — C. **93**. I. 157 und C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 756. — C. **97**. I. 173) hat bereits früher den Gasaustausch zwischen ganzen Pflanzen und der Atmosphäre während einer langen Zeit studiert. Bei diesen Verss. wurden die Pflanzen mit Nitraten ernährt. Unter Beibehaltung der früher gewählten Versuchsbedingungen hat er jetzt die Pflanzen mit Ammonsalzen ernährt und dabei Sorge getragen, daſs aus dem Ammoniak keine Nitrate entstehen konnten. Wie in den früheren Verss. gaben die Pflanzen mehr Sauerstoff aus, als durch Reduktion der Kohlensäure entstehen konnte. Als Quelle dieses Sauerstoffs sind die Mineralsalze des Bodens anzusehen, welche von den Wurzeln aufgesaugt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 716—19.) SIEGFRIED.

Léon Meunier, *Quantitative Bestimmung des Labfermentes im Magensaft.* Das Labferment des Magensaftes vermag leicht in Ggw. von Chlorcalcium Milch zu verkäsen, und zwar in mehr oder minder kurzer Zeit, je nach seiner Menge. Auf dieser Thatsache beruht das vom Vf. angewandte Verf. Nimmt man einen Magensaft, dessen verkäsende Einw. auf eine Milch unter bestimmten Bedingungen bekannt ist, als Einheit an, so kann man damit die Labwirkung anderer Magensäfte vergleichen und erhält so einen Wert für die Menge des Labferments. Das Resultat hängt aber zugleich von der Qualität der angewandten Milch ab. Um die Unterschiede, welche die Milch verschiedener Melkungen auf das Resultat herbeiführen können, zu vermeiden, bereitet Verfasser eine sogenannte „Durchschnittsmilch", indem er verschiedene Milchen mischt, so daſs das Gemenge ca. 40 g Caseïn im Liter enthält. Sie wird dann gekocht, filtriert, auf Fläschchen verteilt und bei 115° im Autoklaven sterilisiert. Jedes Fläschchen enthält das für die Probe erforderliche Milchquantum.

Aus seinen, nach diesem Verf. angestellten Verss. schlieſst Vf., daſs sich das Labferment im Magensaft sehr gut konserviert; die Abscheidung desselben beim Menschen erreicht ihr Maximum eine Stunde nach der Einnahme des Probefrühstücks (EWALD) und erhält sich darauf bis zum Ende der Verdauung. In pathologischen Fällen erfährt der Labgehalt eine Verminderung, so daſs man aus der Bestimmung des Labferments im Magensaft in gewissen Fällen klinische Schlüsse ziehen kann. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 457—465. 15/11. [10/8.].) PROSKAUER.

Joseph Nerking, *Über das Lösungsvermögen von Seifen für fettlösliche Farbstoffe.* HOFBAUER (PFLÜGER's Arch. **81**. 263. — C. **1900**. II. 488) hat behauptet, daſs, da nach Verfütterung von künstlich durch Alcanna oder Lackrot A. gefärbten Fetten in den Zotten und Chylusgefäſsen der Dünndarme rot gefärbte Fetttröpfchen vorkommen, die als solche resorbiert werden müſsten. Hiergegen hat PFLÜGER (PLÜGER's Arch. **81**. 375; C. **1900**. II. 639) geltend gemacht, daſs auch Seifen jene Farbstoffe lösen. FRIEDENTHAL (Centr.-Bl. f. Physiol. **14**. 258; C. **1900**. II. 771) bestritt, daſs neutrale Fette Alcanna lösen, und behauptete, die von PFLÜGER verwendete Seife müſste freie Fettsäuren enthalten haben. Vf. hat die von PFLÜGER be-

Digitized by Google

nutzte Seife untersucht und als frei von Fettsäuren gefunden. Ferner besafs eine aus Olivenöl dargestellte Seife, die ganz frei von Fettsäuren war, ein ausgesprochenes Lösungsvermögen für Alcanna, Lackrot und Sudan. (PFLÜGER's Arch. **82**. 538—40. 15/11. Bonn. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Rohn, *Kornhefe als Nahrungs- und Genußmittel und deren Untersuchung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes.* Durch ein Urteil des Reichsgerichts ist die Hefe als Nahrungs- und Genufsmittel erklärt. Nach einem Erlasse der Bundesregierungen an die Polizeibehörden hat sich die Unters. der Hefe zu beschränken auf den Nachweis eines nicht deklarierten Zusatzes von Mehl und Bierhefe. Qualitativ läfst sich Mehl durch das Mikroskop, bei gröfseren Zusätzen schon durch die Bläuung mit Jod nachweisen. Zu einer quantitativen Bestimmung fehlen aber zur Zeit noch genaue und zuverlässige Methoden. Die Ggw. bis 2% Mehl kann durch Zufälle in der Fabrikation bedingt sein, erst bei einem 5% übersteigenden Mehlzusatz kann von einem Vermögensvorteil für den Fabrikanten gesprochen werden.

Reine Getreidepreíshefe läfst sich von reiner Bierhefe durch den Geschmack und die Strichprobe unterscheiden. Bierhefe schmeckt mehr oder weniger bittersäuerlich und enthält eine Unzahl kleiner schwarzer Pünktchen, welche zumeist aus Hopfenharz bestehen. Mischungen mit weniger als 25—30% Bierhefe sind selbst für den sehr geübten Fachmann nicht erkennbar. Die auf der völligen Vergärung von Raffinose durch Bierhefe beruhende Metode von Bau versagt ebenfalls bei geringeren Zusätzen und ist auch sonst nur mit Vorsicht zu benutzen. Ein Nachweis von Melassehefezusatz, welcher dem von Bierhefe gleich zu beurteilen wäre, giebt es überhaupt nicht. Selbst reine Melassehefe läfst sich von Kornhefe nicht sicher unterscheiden, so dafs vorerst nur eine behördliche Überwachung der Melassehefebetriebe und Deklarationszwang ihrer Prodd. helfen könnten.

Eine Feststellung der Gärkraft, um Schlüsse auf eine Benachteiligung der Käufer zu ziehen, sollte ganz unterbleiben, da es niemand in der Hand hat, eine Hefe von konstanter Gärkraft zu erzeugen, sich auch Gärkraft und Verhalten im Backofen durchaus nicht decken. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 756—63. November. Buch bei Nürnberg. Vortrag auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bair. Vertreter der angew. Chemie zu Bamberg.) WOY.

V. Martinand, *Über die Gegenwart des Invertins oder der Sucrase in den Trauben.* Vf. konnte im Saft aller Trauben, welche er sich zu verschaffen im stande war, eine beträchtliche Menge Invertin nachweisen. Bei diesen Unters. war ein Irrtum, der sich infolge von Einführung des Invertins seitens der auf den Trauben sitzenden Hefezellen einstellen konnte, ausgeschlossen; vor der Bereitung des Mostes wurde die Oberfläche der Trauben sorgfältig sterilisiert. Das Invertin der Trauben wirkt auf Saccharose bei 54—56° am intensivsten; 5—13‰ Essigsäurezusatz ist für seine Aktivität die zuträglichste Menge. Es passiert nicht Porzellanfilter und wird schon teilweise von den gewöhnlichen Papierfiltern zurückgehalten. Diese Eigenschaften nähern das Traubeninvertin der vom Aspergillus niger ausgeschiedenen Diastase und unterscheiden es vom Invertin der Bier- und Weinhefen. Nach dem Verfahren von FERNBACH (Ann. Inst. Pasteur **1900**. 1) liefs sich das Invertin in verschiedenen Trauben quantitativ bestimmen. Aber auch die Blätter des Weinstocks enthalten deutlich nachweisbare Mengen von Sucrase. Das Enzym scheint unter der Einw. der Luft während des Trocknens der Trauben nicht oder nur wenig zu leiden, denn in getrockneten Corinthentrauben lassen sich noch beträchtliche Quantitäten davon auffinden. Indessen verschwindet es sowohl in solchen Weinen, die einer starken

Digitized by Google

Lüftung unterworfen werden, als auch in Weinen, die an bakteriden Krankheiten leiden, eine Thatsache, welche als Unterscheidungsmerkmal zwischen gesunden und kranken Weinen dienen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 808—10. 20/11.) PROSKAUER.

Hugo Ortloff, *Der Einfluß der Kohlensäure auf die Gärung.* Die Ansichten über den Einfluſs der CO_2 auf die Gärung gehen heute noch auseinander, wie aus der Zusammenstellung aller Verss. hervorgeht, die zur Beantwortung dieser Frage angestellt worden sind. Vf. hat daher unter Berücksichtigung bisher noch wenig oder gar nicht bei den erwähnten Unterss. beachteter Bedingungen dieses Thema von neuem bearbeitet, indem er Reinkulturen von Hefen verwendete, die gleichen Alters waren, und die er in möglichst gleicher Anzahl aussäete, welche er ferner auf gleichen Nährfl. von bekannter Zus. unter den nämlichen Bedingungen züchtete, um sowohl für Vermehrungs- als auch Gärvermögen feststehende Daten zu erhalten, Kautelen, welche schon KORFF bei seinen Unterss. über den Einfluſs des O_2 auf die Gärung dargelegt hat. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 465; C. **98**. II. 441.) — Von Reinkulturen verwendete Vf. Hefe Saaz, FROHBERG, LOGOS, Saccharom. Pastorian. I. II. III., ellipsoideus I. II. und Saccharom. cerevisiae I. HANSEN, von Nährlsgg. Hefewasser mit Saccharosezusatz. Die Verss. gliedern sich in 2 Gruppen: Verss. unter gewöhnlichen Bedingungen u. Verss. im CO_2-Strom. (Forts. folgt.) (Centr.Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 676—82. Nürnberg. Vers.-Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich, *Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von aufsen nach innen?* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 685—95. 2/11. — C. **1900**. II. 1159.) PROSKAUER.

R. H. Saltet, *Über Reduktion von Sulfaten in Brackwasser durch Bakterien.* (Schluſs von S. 1159.) Vf. stellt die Fähigkeit des Spirillum desulfuricans BEIJERINK's, aus Sulfat direkt Sulfid zu erzeugen, in Zweifel. Auf Vf.'s Anregung hat **C. S. Stockvis** die Unterss. über die *Entstehung von* H_2S in dem Amsterdamer Stadtgraben aufgenommen. Derselbe züchtete aus Grabenw. und Schlamm eine Anzahl von fakultativen Anaëroben, mit denen er die Verss. ausführte. Ein Stäbchenbakterium dieser Herkunft vermochte Sulfat ebensowenig, wie Sulfit zu H_2S zu reduzieren; jedoch bildete er H_2S in einem sulfathaltigen Gemenge von pasteurisiertem Schlamm und Grabenw. Dasselbe Gemenge bildete, auſser durch die Wirkung des Organismus, auch aus Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ H_2S. Man muſs daher annehmen, daſs das Bakterium Sulfat nur zu Sulfit oder zu einer anderen niederen Schwefelsauerstoffverb. reduziert, und daſs erst diese unter dem Einfluſs der viel verbreiteten Bakterien, welche H_2S produzieren können, zu letzterem Gase umgesetzt werden.

Der oben verwendete fakultativ anaërobe Bacillus reduziert in zuckerhaltiger Bouillon Methylenblau, aber nicht Nitrate, erzeugt viel Gas, bildet kein Indol und bringt Milch nicht zum Gerinnen. Vf. nennt ihn *Bacillus desulfuricans.* Um die Einw. dieses Bacillus auf Sulfat zu untersuchen, wurde eine Glucose und Asparagin enthaltende Lsg. von NaCl, KCl und Na_2HPO_4 mit demselben geimpft (zur Kontrolle wurde auch das Bakt. coli verwendet), und nach einigen Tagen die Fl. mit HCl destilliert, um so das durch das Wachstum des Bacillus produzierte SO_2 nachzuweisen. Überall fanden sich im Destillate Spuren von Sulfit vor.

Diese und noch andere Verss. bestärken den Vf. in seiner Ansicht, daſs die biologische Entw. von H_2S aus Sulfaten im Brackw. ein zusammengesetzter Prozeſs sei, wobei durch den Bac. desulfuricans und vielleicht noch durch andere Bakterien das Sulfat zu anderen schwefelhaltigen Körpern reduziert wird, nicht aber zu H_2S; letzteres wird hingegen aus den niederen Oxydationsstufen des Schwefels durch andere Mikroben produziert. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 695—703. 2/11. [13/7.] Amsterdam. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Digitized by Google

L. Heim, *Über die Bedeutung der Bakteriologie bei der Lebensmittelkontrolle.* Vf. bespricht diejenigen Punkte der Lebensmittelkontrolle, an denen die Bakteriologie helfend oder entscheidend einzugreifen hat, und plädiert für Errichtung bakteriologischer Institute, welche am besten den hygienischen Instituten der Universitäten anzugliedern wären, jedenfalls aber unter der Oberleitung eines Arztes stehen sollten. In diesen Instituten könnten ebenfalls alle Unterss. ausgeführt werden, welche zur medizinisch-bakteriologischen Diagnostik gehören. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 740—46. November. Erlangen. Vortrag auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bair. Vertreter der angew. Chemie zu Bamberg.) Woy.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

O. Kröhnke, *Wasserenteisenung und Schnellfiltration.* Nach kurzer Behandlung der Vorzüge des Grundw. vor dem Oberflachenw. in hygienischer Beziehung bespricht Vf. die in ersteren vorhandenen Eisenverbb., die Enteisenungsverff. von Anklamm-Oesten und Piefke, kritisiert das Verf. von der Linde-Hess recht ungünstig und schliefst mit einer eingehenden, durch Zeichnungen erläuterten Besprechung der bei Enteisenungsanlagen gebräuchlichen Filter. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1154—61. 13/11. [25/4.] Vortrag im Bezirksverein deutscher Chemiker in Hamburg.) Woy.

George F. Jaubert, *Über die Regeneration einer begrenzten Luftmenge mittels Natriumdioxyd.* Veranlafst durch die Arbeit von Desgrez u. Balthazard (S. 685) teilt Vf. mit, dafs er seit 3 Jahren dieses Problem bearbeitet hat. Diese Arbeiten, über welche später berichtet werden soll, haben dazu geführt, das Natriumsuperoxyd, welches beim Fahren der Schiffe unter W. gewisse Nachteile aufweist, durch andere Prodd. zu ersetzen, welche noch reicher an Sauerstoff sind, u. welche gestatten, dieses Gas chemisch rein zu billigerem Preise darzustellen, als der komprimierte Sauerstoff im Handel kostet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 715—16. [29/10.*].) Hesse.

Desgrez und **Balthazard**, *Über die Regeneration einer begrenzten Luftmenge mittels Natriumdioxyd.* Veranlafst durch die Reklamation von Jaubert (s. vorst. Ref.) weisen die Vff. auf ihre früheren Arbeiten (S. 685 und C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 361; C. **99**. I. 694) hin. Die von Jaubert angezogene Mitteilung in der Akademie der Medizin vom 24. Jan. 1899 betrifft eine Methode zur Regeneration der Luft, bei welcher aber das angewandte Mittel nicht angegeben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 812—13. [12/11.*].) Hesse.

Erwin Kobrak, *Die Bedeutung des Milchthermophors für die Säuglingsernährung.* Die Verss. erstreckten sich einmal auf die Frage, ob die Apparate einigermafsen gleichmäfsige Wärmemengen bei den verschiedenen Verss. produzieren. Von den drei untersuchten Apparaten war die Leistungsfähigkeit bei zweien in dieser Beziehung konstant die gleiche, beim dritten blieb die Leistung insofern zurück, als die Temperaturen sich weniger lange Zeit hoch hielten. — Weitere Verss. sollten darüber Aufschlufs geben, ob durch die hohen Temperaturen des Thermophors die unter den betreffenden Verhältnissen besonders zu fürchtenden peptonisierenden Keime sich vermehren, oder ob das Auskeimen ihrer Sporen begünstigt wird. Es ergab sich, dafs nicht in jeder Marktmilch reichlich Sporen erwähnter Keime vorhanden sind, die bei geeigneter Temperatur auswachsen können. Wenn solche Sporen in der Milch enthalten waren, kam es in der That bei geeigneter Temperatur zu erheblicher Vermehrung der Keime in relativ kurzer Zeit. Im Thermophor jedoch war die Anzahl der Milchkeime niemals gröfser, als in der im Eisschrank gehaltenen Milch. Das im Thermophor bei hoher Temperatur öfter eintretende Gerinnen der Milch war

Digitized by Google

offenbar durch eine Labfermentwirkung hervorgebracht, da die mit dieser Milch angelegten Kulturplatten steril blieben. — Durch den Aufenthalt der 15 Min. lang gekochten u. der bloſs aufgekochten Milch im Eisschrank, Brutschrank u. Thermophor war eine reichliche Auskeimung der unabgetöteten Dauerformen eingetreten; immerhin war jedoch im Thermophor eine nicht unbeträchtliche Verringerung der vorhandenen Bakterienzahl gefunden worden, so daſs ein Teil der vegetativen Formen durch die hohen Temperaturen abgetötet worden ist.

Bei den Thermophortemperaturen macht sich eine energische keimabtötende Wirkung, die mit der Dauer der Einw. steigt, bemerkbar, so daſs man rohe Milch dadurch partiell sterilisieren („pasteurisieren") kann. Vierstündiges Verweilen der Milch im Thermophor führt sogar die Abtötung der in ihr enthaltenen Tuberkelbacillen herbei. Will man sicher verfahren, so setze man die Milchflaschen in das aufgekochte W. des Soxhletapp. 15 Min. lang und konserviere diese Milch weiter im Thermophor. Der Geschmack der so pasteurisierten Milch steht dem der rohen Milch näher, als der bei höheren Graden pasteurisierten. (Z. Hyg. **34**. 518—33. Breslau. Hyg. Inst.) Proskauer.

L. Fürst, *Hat Fleischextrakt Nährwert?* Vf. wendet sich gegen Bremer's Ausführungen (S. 985), denen zufolge das Liebig'sche Fleischextrakt dank seinem Gehalt an Albumosen und Peptonen einen nicht unbedeutenden Nährwert haben soll, sowie gegen die Reklame der englischen Liebig Co., indem er auf die Geringfügigkeit dieses Gehaltes hinweist, u. indem er, seinen früher eingenommenen Standpunkt festhaltend, es lediglich als Würz- oder Genuſsmittel bezeichnet. (Chem.-Ztg. **24**. 994—95. 14/11.) Ruff.

C. Ehrmann und **K. Kornauth**, *Über neuere Nährpräparate.* Wissenfeld beanstandet (Berl. klin. Wchschr. **36**. 1053) eine gröſsere Keimzahl in den Nährpräparaten, Bloch (Berl. klin. Wchschr. **37**. 85) nur dann, wenn sich pathogene Keime nachweisen lassen, er nimmt hierbei die Milchpräparate als Beispiel. Aber selbst bei diesen dürften die Keime anderen, nicht kontrollierbaren Quellen entstammen, da die eigentlichen Milchbakterien bei der Bereitung der Milchnährpräparate allermeist abgetötet werden. Vff. haben auch die Veränderungen in Betracht gezogen, welche die gebräuchlichsten Nährpräparate auf Nährböden, wie Fleischbouillon, Zuckerbouillon, Milch hervorrufen.

Nach 24 Stunden Aufenthalt im Brutofen verursachten auf Fleischbouillon stark stinkenden Geruch: Eukasin, Tropon; stinkenden Geruch: Eulaktol, Nährstoff Heyden, Liebig's Fleischextrakt, Fleischsaft Puro; geruchlos blieben: Sanatogen, Somatose, Nutrose, die Fersanpräparate, Extraktpulver der Liebig'schen Kindersuppe, Soson, Toril. Zuckerbouillon machten stark stinkend: Tropon und Soson, stinkend: Toril, Liebig's Fleischextrakt, Fleischsaft Puro, während die anderen Nährstoffe sie geruchlos lieſsen. Milch brachten zum Gerinnen: Eukasin, Eulaktol, Nährstoff Heyden, Tropon, Extraktpulver der Liebig'schen Kindersuppe, Liebig's Fleischextrakt, Fleischsaft Puro.

Von den in den Handel gebrachten Nährpräparaten muſs gefordert werden, daſs dieselben keimfrei oder mindestens sehr keimarm geliefert werden, daſs sie keine solchen Keime enthalten, die Milch oder Bouillon faulig oder sonst irgendwie ekelerregend verändern, und daſs sie selbstverständlich frei von den für Menschen pathogenen Mikroorganismen seien. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 736—39. November. Bakteriologische Abteilung der k. k. Landw. chem.-Vers. Station in Wien.) Woy.

E. Pfuhl, *Über die Messung der Temperaturzunahme in Fleischkonserven, die in Kompressionskesseln sterilisiert werden.* Kontaktthermometer bekannter Konstruktion lieſsen sich für diese Zwecke nicht verwenden, dagegen eigneten sich von

Digitized by Google

der Physikalisch-technischen Reichsanstalt auf Grund eigener Verss. empfohlene Konstantankupferelemente in Verb. mit einem D'ARSONVAL-Millivoltameter. Die Thermoelemente waren in der Weise hergestellt, daſs ein dünner Konstantandraht, bestehend aus einer Legierung von 60 Tln. Cu und 40 Tln. Ni, an beiden Enden mit dünnen Cu-Drähten zusammengelötet wurde. Vf. beschreibt genau die Verwendungsart dieser Thermoelemente für seine speziellen Zwecke. Die Apparate werden auch für die Feststellung von Temperaturen bei der Dampfdesinfektion, beim Brotbacken u. dgl. m., im Inneren der Gegenstände, gut zu verwenden sein. (Z. Hyg. **34**. 465—74. Berlin. Hyg.-chem. Lab. der Kaiser Wilhelmsak. f. d. militärärztl. Bildungswesen.) PROSK.

H. Bischoff und **M. Wintgen**, *Beiträge zur Konservenfabrikation.* Vff. haben Unterss. darüber ausgeführt, wann in den Fleischkonserven eine Temperatur von 116° C. erreicht ist, und wie die Wärme in die Konserven eindringt. Hieran schlossen sich Unterss. über die Sterilität. Das Eindringen der Temperatur findet, wie sich bei Anwendung von Thermoelementen gut zeigen läſst, ungleichmäſsig statt. Von wesentlichem Einfluſs hierauf ist die Beschaffenheit der Stücke, ob sie mehr oder weniger von Fett durchsetzt, ob sie kompakt oder von Rissen und Fugen durchzogen sind, so daſs Bouillon leicht in das Innere eindringen kann. Diese Wege werden für die Bouillon zum Teil erst durch das Kochen geschaffen, wobei Bindegewebe als Leimsubstanz in Lag. geht und infolge Zusammenziehung der Muskelsubstanz Formveränderungen auftreten; auch die Menge der Bouillon in den Büchsen hat einen unverkennbaren Einfluſs. — Eine gleichmäſsige Beschaffenheit des Fleisches in den Konserven läſst sich nicht sicher erzielen. Dieselbe hängt vom Alter des Schlachttieres, von der Form des Stückes, seinem Fett- und Bindegewebegehalte, sowie von der Derbheit der Muskelfaser u. a. m. ab. — Infolge der Einw. der behufs Sicherung der Sterilität angewandten Temperaturen tritt je nach Beschaffenheit des Stückes mehr oder minder ein Zerfasern des Fleisches auf, was besonders beim Zerschneiden hervortritt. Die Ursache hierfür ist eine teilweise Umwandlung des Bindegewebes in Leim. — Sichere Sterilität ist bei sehr verschiedenen Temperaturen zu erreichen. Jedoch ist hierzu zum Teil eine lange, die Beschaffenheit des Fleisches beeinträchtigende Kochzeit erforderlich. Die relativ besten Resultate wurden gewonnen, wenn die 600 g-Büchsen 70 Min. lang, die 200 g-Büchsen 50 Min. lang bei 120,5° gekocht wurden. Die Konserven sind dann sicher steril, das Fleisch ist weich, allerdings nicht selten beim Schneiden fasernd, was sich aber weniger unangenehm bemerkbar macht, weil die Fleischfaser weich ist.

Die Fleischkonserven sind dem in den Haushaltungen gewonnenen Fleische gleicher Qualität nicht gleichwertig, sie stehen diesem insofern nach, als nicht alle Stücke gleich weich sind und nicht selten ein Zerfasern des Fleisches beobachtet wird. Vorzuziehen sind die Konserven aber sicher dem Fleische, welches bisher von den Truppen im Felde häufig genossen wurde, wenn das Fleisch eben erst geschlachteter Tiere verkocht werden muſste. (Z. Hyg. **34**. 496—515. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelmsak. f. d. militärärztl. Bildungswesen.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Wendelstadt, *Bestimmung der Phenylschwefelsäure im Harn bei Troponaufnahme.* Da das Tropon für die Ernährung Gesunder und Kranker ausgedehnte Verwendung findet, so suchte Vf. festzustellen, in wie weit dasselbe auf die Fäulnisvorgänge im Darm einwirkt. Als Index dieser Wirkung wurde die Menge der Ätherschwefelsäuren im Harn angesehen. Die Verss. lieſsen keine abnorme Steigerung der Phenylschwefelsäure erkennen, so daſs Vf. den Schluſs zieht, daſs das Tropon die Fäulnis im Darm nicht erhöht im Vergleich zur gewöhnlichen gemischten Kost

Digitized by Google

oder der reinen Fleischkost, wie sie beim Versuchshunde durchgeführt wurde. Gegenüber der reinen Milchnahrung, bei welcher die Ausscheidung der Phenylschwefelsäure stets sehr niedrig ist, fand deshalb eine Steigerung statt. Diese Ergebnisse stimmen mit denjenigen überein, welche von C. LEWIN bei seinen Versa. über den Einfluſs von neueren Nährpräparaten auf die Intensität der Darmfäulnis gewonnen worden sind. (Fortschr. Mediz. **18**. 741—47. 19/9. Bonn. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Heinrich Stein, *Erfahrungen über Fersan.* Das Fersan ist ein neues Eisenpräparat, geschmacklos, in W. l., und gehört zu den Eiweiſskörpern (90% Eiweiſs). Es wird aus den roten Blutkörperchen frischen Rinderblutes gewonnen. Neben seinem Eisengehalt zeichnet es sich durch einen hohen Gehalt an P_2O_5 aus. Der Phosphor ist vollständig, das Eisen nahezu vollständig in org. Bindung vorhanden. Das Fersan enthält keine regressiven Stoffwechselprodukte, Peptone und Albumosen. Nach F. WINKLERS gelangt das im Fersan an Nukleïne organisch gebundene Fe durch den Darm zur Aufnahme und wird gröſstenteils in der Milz und der Leber abgelagert. Vf. hat bei seinen Untersa. so günstige Resultate mit dem Fersan erzielt, so daſs er dasselbe als wertvolles Eisen- und Nährpräparat bezeichnet. (Fortschr. Mediz. **18**. 781—84. 3/10. Wien.) PROSKAUER.

Theodor Lohnstein, *Über die Dauer der Hefegärung in zuckerhaltigen Urinen.* Nach JAC. MAYER soll die Bestimmung des Zuckers im LOHNSTEIN'schen Präzisions-Gärungs-Saccharometer erst nach 24—28 Std. beendet sein. Nach den vom Vf., sowie von anderen Analytikern gemachten Angaben hat die Gärung stets bereits nach 3—4 Stdn. bei 35° C. ihr Ende erreicht. (Münch. med. Wchschr. **47**. 1385. Berlin.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

H. J. Möller, *Über gefärbte Gläser. II. Die spektralanalytische Untersuchung der Gläser* (Schluſs v. S. 589). Die (l. c.) angegebene photochemische Unters. der Gläser erfordert viel Zeit und kann durch die optische oder spektralanalytische ersetzt werden, da letztere sich in kürzerer Zeit erledigen läſst. Nach einigen Bemerkungen über das Prinzip der Spektralanalyse und Beschreibung des BROWNING'schen und VOGEL'schen Taschen-, bezw. Universalsprektroskops, sowie des VIERORDT-KRÜSS'schen Spektralapparats für quantitative Bestimmungen behandelt Vf. die qualitative und quantitative Bestimmung derjenigen Lichtstrahlen mittels des Spektroskops, welche die gefärbten Gläser passieren. Die hierbei gewonnenen Resultate stimmen mit den photochemischen Resultaten gut überein. Die Gläser, welche die blauen und violetten Lichtstrahlen absorbieren, und bei denen daher die Absorptionskurve hoch steigt, von der Linie *F* bis *H*, sind die gleichen Gläser, die nach den photochemischen Unterss. am meisten lichtschützend sind. Mit Hilfe des Spektralapparats, selbst eines kleinen Taschenspektroskops und mit einer qualitativen Unters., läſst sich in kürzester Zeit feststellen, ob ein Glas in gröſserem oder geringerem Grade lichtschützend ist oder gegen das Licht keinen Schutz gewährt, da man gleich sehen kann, ob die aktinischen Strahlen (blauen und violetten) von dem Glase zurückgehalten werden oder nicht. Im letzten Falle eignet sich das Glas also nicht für die Verwendung als lichtschützendes Gefäſs in der Apotheke. Hat man keinen Spektralapparat, dann wendet man die (l. c.) empfohlene Jodmethode an.

Die bräunlich-gelben Gläser müssen dunkel in der Farbe sein, um im wesentlichen Lichtschutz zu gewähren. Die altertümlichen, dunkelolivengrünen, billigen Bouteillengläser wirken beinahe ebensogut lichtschützend, als die teueren, reindunkelgrünen. Dunkelrote Gläser sind die besten, aber auch bei weitem teuersten. Lichtbraune, lichtgrüne und bläulichgrüne Gläser leisten nur wenig Schutz gegen das

Digitized by Google

Tageslicht. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 234—64. Nov. [25/10.] Kopenhagen. Nörrebrso-Apoth.) PROSKAUER.

Karl Hock, *Über Tannopin.* Das Tannopin (DRP. 95 186; C. **98**. I. 542) ist ein kakaofarbenes, geruch- und geschmackloses, nicht hygroskopisches Pulver, unl. in W., schwachen SS., A., A. etc., l. dagegen langsam in verd. Soda- und Alkalilsg., ferner in konz. H_2SO_4, u. k. konz. HNO_3, schm., mit W. erwärmt, nicht zusammen u. färbt sich, mit verd. Eisenchloridlsg. überschichtet, nicht sofort blau. Zusammengesetzt ist das Tannopin aus 1 Mol. Hexamethylentetramin und 3 Mol. Tannin, es enthält demnach 87,3% Tannin. (Pharm. Ztg. **45**. 868—69. 10/11.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. A. Goyder, *Sulvanit, ein neues Mineral.* (Proceedings Chem. Soc. **16**. 164. — C. **1900**. II. 814.) POSNER.

J. E. Hibsch, *Beiträge zur Geologie des böhmischen Mittelgebirges. II. Die Eruptionsfolge im böhmischen Mittelgebirge im Vergleiche zur Eruptionsfolge anderer vulkanischer Gebiete.* Im allgemeinen lassen sich drei Eruptionsperioden unterscheiden, und zwar wurden, der allgemeinen Regel folgend, in der Hauptsache zuerst basische, dann minder basische und zuletzt die sauersten Gesteine zu Tage gefördert. Gegen die Regel verstoßen die Phonolithe, welche zum Teil schon in der Periode der Basalte hervorbrechen, aber auch die Basalte gehören nicht bloß in die erste Periode, sondern ihre Ergüsse fallen teilweise auch während und nach der zweiten, der tephritischen Periode. Das Alter aller nachtephritischen Ergüsse ist zweifelhaft, sie sind nach Vf. wahrscheinlich ins Untermiocän zu stellen. Die Eruptionsfolge im Tertiär des Mittelgebirgsgebietes wird in der folgenden Tabelle übersichtlich dargestellt:

Miocän ?	III. Periode	14. Gänge von Tinguait, Tinguaitporphyr, Eläolithporphyr. 13. Jüngere Phonolithe (Oberflächenergüsse). 12. Trachyte (Oberflächenergüsse und Gänge). 11. Trachytische Tuffe. ? 10. Jüngere Basalte (Oberflächenergüsse von Feldspatbasalt, Leucitbasalt).
Oberoligocän	II. Periode	9. Komplementäre Gänge von Camptonit, Leucitmonchiquit u. Monchiquit einerseits u. Bostonit, Gauteït und Sodalithporphyr andererseits. 8. Essexit (Tiefengestein), Essexitaplit. 7. Oberflächenergüsse von Tephriten (Nephelintephrit, Leucittephrit) und von Augitit. 6. Oberflächenergüsse von Sodalith- und Hauyntephrit (Trachydolerit ROSENBUSCH's). 5. Tephritische Tuffe.
Oberoligocän	I. Periode	4. Feldspatbasalt, Nephelinbasalt (Oberflächenergüsse). 3. Basaltische Tuffe. 2. Tuffit. 1. Ältere Phonolithe (Lakkolithe).

Mitteloligocän. Sedimente von Sanden, Sandsteinen und Thonen. (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 489—97.) HAZARD.

H. Dufet, *Das neue Mineral Caeruleït (Cérulèite).* Das Mineral stammt von

Digitized by Google

der Mine Emma Luisa zu Huamaco, Provinz Taltal (Chile), besitzt türkisblaue Farbe u. macht, aus winzigsten Stäbchen bestehend, einen thonartigen Eindruck. Während die einzelnen Stäbchen nicht polarisieren, beeinflussen 0,01 mm große, mit Bromnaphtalin aufgehellte Körnchen das Licht deutlich. D. 2,803. Das durchaus krystallisierte Material hat die Zus. 1 und ist danach ein wasserhaltiges Kupferaluminiumarseniat mit der Formel $CuO \cdot 2Al_2O_3 \cdot As_2O_5 + 8H_2O$. Das W. beginnt zwar bei 100° zu entweichen, jedoch beträgt der Verlust bei 180° erst 1,45%. In der Lösung in HNO_3 oder HCl bleibt ein kleiner Rückstand des unten beschriebenen weißen Thones. Konz. Ammoniak übt (im Gegensatz zu den meisten Kupferarseniaten) keinerlei Einw. aus.

Der begleitende weiße Thon hatte, von Caeruleït völlig befreit, die Zus. 2. Die Minen von Huanaco sind Goldminen, und so enthielt auch das vom Vf. untersuchte Stück 1% Au, welches sowohl im Caeruleït in Form parallel gestellter Lamellen, vorhanden war, wie, noch reichlicher, im Thon Spalten überkleidete.

	As_2O_5	Al_2O_3	CuO	SiO_2	H_2O	Summe
1.	34,56	31,26	11,80	—	22,32	99,94
2.	1,80	38,80	—	40,60	19,10	100,30.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 147—50.) HAZARD.

F. Ryba, *Beitrag zur Genesis der Chromeisenerzlagerstätte bei Kraubat in Obersteiermark.* Das Muttergestein des Chromerzes von Kraubat wird allgemein als Serpentin bezeichnet, die Beobachtung zeigt aber, daß der Serpentinisierungsprozeß meist noch nicht weit vorgeschritten ist, so daß man den Olivin noch deutlich mit bloßem Auge erkennt. Neben dem Olivin findet sich vorwiegend Chromit, so daß das Gestein als Dunit zu bezeichnen ist, an manchen Stellen tritt noch ein rhombischer Pyroxen (Bronzit) hinzu, so daß ein Chromitharzburgit resultiert. Die Analysen dieser Peridotite ergeben alle die Eigenschaften, welche nach VOGT (Zeitschr. f. prakt. Geologie **1894**. 384—93) für die chromführenden Gesteine dieser Reihe charakteristisch sind (bei wenig SiO_2 [ca. 40%] viel MgO [ca. 40%], FeO u. Fe_2O_3 zusammen nicht über 10%, wobei FeO im nicht oxydierten Gestein überwiegt, Al_2O_3 noch nicht 1%, CaO 0,4 bis reichlich 1%, ganz wenig Alkalien). Von Cr_2O_3 ergab HÖFER's Analyse 0,32%, dasselbe bildet als Chromeisenstein von (nach VAMBERA) folgender Zusammensetzung:

SiO_2	MgO	CoO	FeO	Al_2O_3	Cr_2O_3	Summe
4,3	9,7	6,4	9,1	13,7	56,2	99,4

kantengerundete Oktaeder, die unregelmäßig eingestreut oder fahlbandähnlich an einander gereiht sind, seltener aber unregelmäßige, derbe Ausscheidungen oder Nester. Es hat (entgegen den Angaben der meisten Lehrbücher) mit der Serpentinbildung nichts zu thun, ist vielmehr das erste Krystallisationsprod. des Peridotitmagmas, dem als zweites der Olivin folgte. Dies ergiebt sich mit absoluter Sicherheit daraus, daß gerade die am meisten serpentinisierten Gesteine am ärmsten an Chromit sind, und daß letzterer sich sowohl als Einschluß im frischen Olivin oder aber diesen umhüllend vorfindet. Nach alledem bestätigt das Kraubater Vorkommnis den von VOGT aufgestellten Satz: das Chromeisenerz in eruptiven Peridotiten, resp. in den aus denselben entstandenen Serpentinen ist primäres magmatisches Spaltungsprod. (Zeitschr. f. prakt. Geologie **1900**. 337—41.) HAZARD.

A. Osann, *Versuch einer chemischen Klassifikation der Eruptivgesteine.* Die chemische Klassifikation soll nach Vf. von der gebräuchlichen ausgehen, innerhalb jeder größeren Gesteinsfamilie eine Reihe von chemischen Typen ohne Verschiebung der Familiengrenzen und ohne neue Nomenklatur aufstellen u. es dem Petrographen ermöglichen, an der Hand der Bauschanalyse durch einfache Rechnung jedem Ge-

Digitized by Google

stein in der Typenreihe einen bestimmten Platz anzuweisen und diesen durch eine kurze Formel auszudrücken. Als koordinierte, klassifikatorische Momente benutzt Vf. die folgenden: 1. Den absoluten Gehalt an SiO_2 mit Zurechnung von ZrO_2 und TiO_2 (s). — 2. Die Alkalien werden mit Thonerde zu einer Atomgruppe $(NaK)_2Al_2O_4$ vereinigt, die mit A bezeichnet wird. Diese Verknüpfung der Alkalien mit Thonerde mufs nicht im Gestein unter allen Umständen stattfinden, es läfst sich aber darthun, dafs eine solche Bindung zum mindesten ganz vorwiegend stattfindet. — 3. Der Rest der Thonerde wird an Kalk zu einer mit C bezeichneten Atomgruppe $CaAl_2O_4$ gebunden. Für diese Bindung gilt dasselbe wie für die unter 2. aufgestellte. — 4. Die übrigen Metalloxyde werden zu einer Atomgruppe (FeMnMgSrBaCa)O vereinigt und mit F bezeichnet. Dieses F giebt im allgemeinen einen Mafsstab für die Menge der dunklen Gemengteile. — 5. Das Verhältnis der Alkalien, also $Na_2O : K_2O$, wird berücksichtigt, und zwar wird dasselbe auf die Summe von 10 berechnet. Es genügt dann die Angabe nur eines Wertes, z. B. des für Na_2O, er soll mit n bezeichnet werden. Ist also n = 7,5, dann verhält sich $Na_2O : K_2O$ = 7,5 : 2,5. — Selbstverständlich ist nun s + 2A + 2C + F = 100 oder 2A + 2C + F = 100 — s. Auf die absoluten Gröfsen von A, C und F kommt es nicht an, da deren Summe bekannt ist, sondern auf ihre relativen Werte, ihr Verhältnis. Um die letzteren zu einer Dreiecksprojektion benutzen zu können, werden sie stets auf die Summe 20 berechnet, die so erhaltenen Zahlen als a, c u. f bezeichnet u. stets auf halbe Einheiten abgekürzt. Ist nun eine Gesteinsanalyse auf Molekularproportionen und die Summe 100 berechnet, so läfst sich leicht für s, a, c, f, n eine Formel aufstellen, u. ebenso leicht läfst sich aus der letzteren in grofsen Zügen die Analyse zurückrechnen. So ergiebt sich aus dem Augitdiorit von Montrose mit der Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
59,50	10,35	7,38	0,36	8,14	8,65	4,23	1,39

zunächst s = 59,50, A = 5,62, C = 4,74, F = 19,78, n = 7,5

und weiter a = 4, c = 3, f = 13, wobei a + c + f = 20, demnach resultiert die Formel $s_{59,5}a_4c_3f_{13}n_{7,5}$. In dem Verhältnis a : c : f ist ein, wenn auch nicht absolut genauer, so doch jedenfalls sehr nahezu richtiger Mafsstab für die Mengenverhältnisse, in welchen sich Alkalifeldspäte, Anorthit und dunkle Gemengteile an der Zus. eines Gesteins beteiligen, gegeben. — Nach der im Vorstehenden in grofsen Zügen angegebenen Methode berechnete Vf. 200 Analysen von Tiefengesteinen u. stellte daraus Typen für den Granit, Syenit, Eläolithsyenit, Diorit, Anorthosit, Gabbro, Essexit u. nephelinarmen Theralit, für den Jolit, Missourit und nephelinreichen Theralit, den Urtit und schliefslich die Peridotite, Pyroxinte und Hornblendite auf. Über die Ergufs- und Ganggesteine sollen entsprechende Berechnungen folgen. Bezüglich der Details und der Methode der Dreiecksprojektion sei auf das Original verwiesen. (Tschermak's Mitt. **19**. 351—469. Mülhausen.) Hazard.

G. Arth, *Ein Fall der schnellen Umwandlung von Holz in eine den fossilen Brennstoffen ähnliche Substanz.* Es handelt sich um ein Stück Guajakholz, welches sich in einer Broncefassung befand und als Welle bei einer Turbine nach dem System Jonval, welche bei einer Leistung von 12 Pferdekräften 112 Umdrehungen in der Minute machte, diente. Nach 7monatlicher Funktion der Turbine war ein Teil der Welle in eine leicht zerbrechliche schwarze Substanz verwandelt. Die glänzenden und unregelmäfsigen Bruchflächen ähnelten denen von Kohle. Getrocknet enthielt sie 3,9% Asche, 4,86% Wasserstoff, 69,76% Kohlenstoff und entwickelte bei der Verbrennung 7,106 Cal. Diese Zahlen kommen den für Kohle geltenden sehr nahe. Es ist also hier unter dem Einflusse der Feuchtigkeit, des Druckes und der durch die Reibung entstandenen Wärme in kurzer Zeit eine kohleähnliche Substanz aus

Digitized by Google

Holz entstanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 719—20. Nancy. Chem. Institut d. Univ.) SIEGFRIED.

E. Ludwig und **Th. Panzer**, *Über die Gasteiner Thermen.* Die 18 Gasteiner Quellen liefern in 24 Stunden 41946 Hektoliter W., dessen Temperatur je nach der Quelle zwischen 24,4° und 49,4° C. schwankt, in der Haupt-, der Elisabethquelle 49,1° C. beträgt. Ihren Ursprung haben diese Quellen in dem Gneifs, welcher von einer Hülle glimmeriger und kalkiger Schiefer mantelartig umgeben und durch zwei solche Schieferzüge in drei an der Oberfläche getrennte Körper zerlegt wird. Der Gneifs ist eine Intrusivmasse, ein Granitgneifs, der von unten nach oben Keile in die Schichten der Schieferhülle getrieben hat, in seinem Kern mehr basischer Natur ist und einem Granodiorit entspricht, während die sauren Randteile einem echten Granit nahe kommen. Die in der Peripherie stärker als in der Mitte erkennbare Dynamometamorphose u. der schwankende Gehalt an Mineralkomponenten (namentlich Glimmer) erhöhen den Reichtum an Gesteinsmodifikationen. Der Ursprungsort der Thermen liegt vom Nordrande der Gneifsmasse an gemessen ungefähr 1 km tief im Gneifs, 7 von den Quellen, von denen 5 durch Stollenbau gefafst sind, entströmen direkt dem festen Gestein, die übrigen nehmen ihren Ausgang durch angeschwemmten Schutt. Bezüglich der Entstehung der Quellen glauben die Vff. an einen tektonischen Vorgang (ein Erdbeben) denken zu sollen.

Von der Elisabethquelle wurde eine neue Analyse durchgeführt, dieselbe ergab folgende Zahlen auf 10000 g Wasser:

K_2O	Na_2O	Li_2O	CaO	SrO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3
0,036	1,061	0,004	0,299	0,006	0,007	0,020	0,020

Mn_3O_4	SO_3	B_2O_3	P_2O_5	SiO_2	CO_2	Cl	F
0,002	1,078	0,041	0,001	0,410	0,507	0,251	0,025

Cs, Rb, As, TiO_2	Organ. Substanz*)	Summe d. festen Bestandteile
Spuren	0,008	3,415

*) Inkl. flüchtige, organische Säuren.

Der Vergleich mit früheren Analysen zeigt, dafs die Konzentration des W. sich gleich geblieben ist. B_2O_3 erscheint in der vorliegenden Analyse als neuer Bestandteil, Sr, Mn, F und die organische Substanz wurden zum erstenmal quantitativ bestimmt. (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 470—88.) HAZARD.

Analytische Chemie.

F. W. Küster u. **A. Thiel**, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.* IV. Zu der Abhandlung von TH. W. RICHARDS (Z. anorg. Ch. **23**. 383; C. **1900**. I. 1243) bemerken die Vff., dafs sie bei ihrer früheren Auffassung (Z. anorg. Ch. **22**. 424; C. **1900**. I. 434) bestehen bleiben, derzufolge ein Teil der Schwefelsäure als komplexe Ferrischwefelsäure in Lsg. bleibe, während der $BaSO_4$-Nd. durch das Bariumsalz dieser S. $Ba[Fe(SO_4)_2]_2$ verunreinigt werde; denn die von dem Nd. beim Glühen abgegebene Menge SO_3 ist nach den Beobachtungen von JANNASCH u. RICHARDS äquivalent dem zurückbleibenden Fe_2O_3, und dieser Thatsache kann eine basische Verb., wie eine solche RICHARDS in dem Nd. annimmt, z. B. $FeSO_4 \cdot OH$, nicht genügen. (Z. anorg. Ch. **25**. 319—22. 10/11. [6/9.] Clausthal.) RUFF.

G. S. Fraps und **J. A. Bizzell**, *Methoden zur Bestimmung des Proteïnstickstoffs in vegetabilischen Stoffen.* Vff. prüfen die Methoden von MALLET und von WILEY auf ihre Verwendbarkeit zur Ausfällung der Proteïde vegetabilischer Stoffe und kommen dabei zu den folgenden Schlüssen. Phosphorwolframsäure fällt Proteïde

Digitized by Google

nicht vollständig bei 90—100°, dagegen bei 60° ungefähr ebenso wie Kupferhydroxyd. — Die Extraktion der Proteïde mit h. W. giebt nicht immer übereinstimmende Resultate. — Brom ist als Fällungsmittel für vegetabilische Proteïde nicht verwendbar. — Die Methode von STUTZER ist diejenige, welche Anlafs zu den wenigsten Einwendungen giebt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 709—19. 16/11. [10/8.] Nord-Carolina. Agricult. Experim.-Stat.) FROMM.

A. A. Blair, *Bestimmung des Kohlenstoffs im Ferrochrom.* Die gewöhnliche Methode dieser Bestimmung besteht in einer Verbrennung mittels Kaliumdisulfats im Sauerstoffstrome. Bei dieser Verbrennung mufs SO_2, die sich entwickelt weiter oxydiert, und H_2SO_4 absorbiert werden, damit zuletzt reine CO_2 in den Absorptionsapparat und zur Wägung gelange. Die bisherige Anordnung des Versuchs hatte die Fehler, dafs gelegentlich die Gummistopfen anbrannten; Vf. vermeidet solche daher, indem er ein eigenartig konstruiertes und gebogenes Platinrohr verwendet. Ferner verspritzte bei der bisherigen Anordnung leicht das Disulfat; Vf. nimmt die Rk. daher in einem kleinen Schiffchen vor, welches in ein gröfseres gelegt wird. Endlich schwillt bei der älteren Anordnung das zur Absorption von H_2SO_4 und zur Oxydation von SO_2 bestimmte Kupferoxyd stark an und zersprengt so die Rohre; Vf. oxydiert daher SO_2 im Platinrohr selbst mit platiniertem Asbest und fängt die H_2SO_4 in eigenem Rohr, sowie in Waschflaschen mit sd. Chromsäurelsg. auf. Zeichnungen der gesamten App. finden sich in der Originalarbeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 719—23. 16/11. [18/8.]. FROMM.

Karl Seubert, *Über die jodometrische Bestimmung der Chromsäure.* Für die mafsanalytische Bestimmung von Chromsäure kommen in Betracht die Methode SCHWARZ: Oxydation von Ferrosalz und Zurücktitration des Überschusses durch $KMnO_4$ und das BUNSEN'sche jodometrische Verfahren, dieses weiter ausgebaut von ZULKOWSKY (J. pr. Chem. **103**. 351.), MEINEKE (LIEBIG's Ann. **261**. 346; C. **91**. I. 490) und WAGNER (Habilitationsvorschrift. Leipzig. **1898**. S. 52). Vf. vermifst jedoch umfassendere, systematisch durchgeführte Versuchsreihen über den Einfluſs der wichtigten Faktoren auf den Verlauf der Rk., so der Menge KJ, der S., der Verdünnung, der Temperatur, und hat deshalb einige bereits in Angriff genommen (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1147. 13/11. Lab. für anorgan. Chemie der Techn. Hochschule Hannover.) WOY.

Karl Seubert und **A. Henke**, *Über die Einwirkung von Kaliumdichromat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Die der jodometrischen Bestimmung der Chromsäure zu Grunde liegende Rk. hat die Formel:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 14HCl = 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 6J$$

bei Verwendung von Schwefelsäure unter Umsetzung mit $7H_2SO_4$ oder $11H_2SO_4$, wenn man die B. von Kaliumdisulfat annimmt. Gearbeitet wurden mit $^1/_{60}$ molekularen Lsgg., welche also im Liter enthielten je 4,9083 g $K_2Cr_2O_7$, 16,6 g KJ, 11,4427 g H_2SO_4, resp. 17,9813 g H_2SO_4 und 8,5073 g HCl, ferner $^1/_{10}$ n. Natriumthiosulfat und $^1/_{100}$ n. Jodlsg. In Anwendung kamen stets 10 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lsg. = 0,049 083 g $K_2Cr_2O_7$. Werden die Reagenzien in dem durch die Formel ausgedrückten Verhältnis genommen, so verläuft die Rk. auch bei sehr langer Zeitdauer nicht vollständig, sondern erreicht bei etwa 90% Jodausscheidung des theoretischen Umsatzes einen Gleichgewichtszustand. Die Rk. ist jedoch nicht umkehrbar, in einem Gemisch von Chromisulfat, Kaliumsulfat und Jod findet eine Jodabnahme nicht statt. Die Rk. verläuft bei Schwefelsäure auch nicht unter B. von primärem Kaliumsulfat, sondern nur nach der erst gegebenen Formel.

Bei Innehaltung desselben Vol. von 100 ccm wird die Schnelligkeit der Umsetzung durch Vermehrung des KJ-Zusatzes gefördert. Sie ist bei 2 Äquivalenten KJ = 20 ccm KJ-Lsg. nach 144 Stdn., bei 5 Äquivalenten nach 14 Stdn., bei 10 Äqui-

Digitized by Google

valenten nach 3 Stdn. vollständig. Eine weitere Steigerung des KJ würde die Rk. noch rascher und für praktische Zwecke sofort verlaufen lassen, dasselbe läfst sich aber billiger durch einen vermehrten Säurezusatz erreichen. Bei 5 Äquivalenten Schwefelsäure = 50 ccm der $^{11}/_{60}$ mol. H_2SO_4 ist die Umsetzung nach 3 Stdn. vollständig. Bei einem Verhältnis von $K_2Cr_2O_7 + 18KJ + 110H_2SO_4$ verläuft die Rk. so rasch, dafs sofort mit der Titration begonnen werden kann. Für 100 ccm Fl. kommen dann auf 0,05 g $K_2Cr_2O_7$: 0,5 g KJ und 1,8 g H_2SO_4. Verdünnung bewirkt eine starke Verlangsamung der Rk., welche aber durch Vermehrung der S. in gewissen Grenzen ausgeglichen werden kann. Man titriert in Flaschen mit eingeschliffenem Stöpsel, läfst die Rk. in etwa 100 ccm vor sich gehen, verd. nach 3 bis 5 Minuten mit 200—300 ccm W. und titriert mit Thiosulfat unter schliefslichem Stärkekleisterzusatz bis zum Umschlag vom Blau ins Grünliche. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1147—54. 13/11. August. Hannover.) Woy.

W. F. Hillebrand und **H. N. Stokes**, *Der relative Wert der Mitscherlich'schen und der Fluorwasserstoffmethode zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen.* (Z. anorg. Ch. **25**. 326—31. — C. **1900**. II. 1036.) Ruff.

Philip E. Browning und **John B. Hartwell**, *Die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt durch Behandlung ihrer Ferricyanide mit Ammoniumhydroxyd.* (Z. anorg. Ch. **25**. 323—25. — C. **1900**. II. 1036.) Ruff.

Willenz, *Zur Bestimmung des Bleies im Bleiglanz.* Vf. kann der Ansicht von Guéroult (S. 1163) nicht beistimmen, dafs sich das Blei in Ggw. von Kalk nicht als Sulfat bestimmen läfst. Er selbst verfährt in diesem Falle wie folgt: 1 g Erz wird in Salpetersäure D. 1,4 gel., abgedampft, mit 5—6 ccm konz. Schwefelsäure abgeraucht, 50 ccm W. zugegeben, 15—20 Minuten auf sd. Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen, durch ein Filter dekantiert, unter Dekantieren einmal mit 1%ig. Schwefelsäure und dreimal mit k. W. ausgewaschen. Der Rückstand wird in 25 ccm einer schwach ammoniakal. 33%igen Ammonacetatlsg. w. gel., durch das Filter filtriert, dieses mit 5%iger sd. Ammonacetatlsg. ausgewaschen, das Blei im Filtrat durch 5—6 ccm konz. Schwefelsäure gefällt. Wenn sich bei Ggw. von sehr viel Kalk neben dem Bleisulfat Gips ausscheidet, so dekantiert man die klare Fl. so weit als möglich ab, verd. dann den Rückstand unter Zugabe von 1—2 ccm konz. Schwefelsäure auf 250 ccm, erhitzt unter häufigem Umrühren im sd. Wasserbade etwa 1 Stde. lang und behandelt nunmehr das Bleisulfat, wie üblich.

Bei Ggw. von Antimon im Bleiglanz löst man unter Zusatz von Seignettesalz. In schwefelsaurem Filtrat fällt man das Kupfer nach Zusatz von 10 ccm konz. Schwefelsäure in Siedehitze durch Natriumhyposulfit. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 401—2. 15/11.) Woy.

Ch. A. Peters, *Volumetrische Bestimmung des Kupfers als Oxalat, sowie Trennung desselben von Kadmium, Arsen, Zinn und Zink.* Vf. zeigt, dafs kleine Quantitäten Cu (mindestens 0,0128 g des Oxyds) als Oxalat quantitativ gefällt und durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmt werden können, und dafs durch reichliche Oxalsäure wenig Cu in Ggw. von Salpetersäure auch von anderen Metallen getrennt werden kann. Durch qualitative Vorverss. wurde zunächst festgestellt, dafs durch krystallisierte Oxalsäure wesentlich geringere Cu-Mengen noch quantitativ niedergeschlagen werden als durch gelöste, dafs das oben angegebene Minimum nur durch Zusatz von Oxalsäure bis zur Konzentration der entstehenden Lsg. erreicht wird, und dafs schliefslich geringere Cu-Mengen überhaupt auf diesem Wege nicht mehr quantitativ gefällt werden können. Auch die Flüssigkeitsmenge, in der der Nd. stattfindet, ist nicht gleichgültig. So wurden 0,0064 g CuO, als $CuSO_4$ verwendet, durch 0,5 g Oxalsäure in 5 ccm Fl. vollständig gefällt, andererseits löste sich der Nd. von 0,0003 g CuO in 5 ccm Fl., blieb aber in 1 ccm sichtbar. — Die quantitative

Digitized by Google

Abscheidung des Cu als Oxalat geschah folgendermaßen: Aus der h. Lsg. des Cu-Sulfats wurde durch trockene Oxalsäure das Oxalat niedergeschlagen, der Nd. über Nacht stehen gelassen, alsdann auf Asbest filtriert und mit wenig W. ausgewaschen. Alsdann wurden zu dem Oxalat 5—10 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 1), sowie W. in passender Menge zugesetzt, das Ganze zum Kochen erhitzt und die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat titriert. Das Oxalat löst sich leicht so rasch, wie die überschüssige Oxalsäure durch das Permanganat entfernt wird. Statt H_2SO_4 kann auch starke HCl verwendet werden. Diese Methode führte bei Beobachtung der aus den Vorverss. sich ergebenden Vorsichtsmaßregeln zu guten Resultaten. Zusatz von HNO_3 wirkt, wenn genügend Oxalsäure verwendet wird, nicht störend, doch empfiehlt es sich, nicht mehr als 5 ccm HNO_3 zugegen sein zu lassen, auch ist stärkeres Auswaschen (50 ccm W. auf 2 g Oxalsäure) erforderlich. Die S. durch Ammoniak zu neutralisieren, ist nicht angängig. Ist keine HNO_3 vorhanden, so kann das Filtrieren gleich vorgenommen werden, während der Nd. bei Ggw. von HNO_3 über Nacht stehen zu lassen ist. — Bournemann benutzte Salpetersäure bei der Trennung des Cu von Cd, Vf. probierte diese Methode und erhielt in Ggw. von 6—10% starker HNO_3, wenn der Nd. längere Zeit stehen blieb, sehr befriedigende Resultate. — Bei der Trennung des Cu von den beiden Oxydationsstufen des As erwies sich die Ggw. von HNO_3 insofern vorteilhaft, als dadurch der Nd. gröber und leichter filtrierbar wurde. — Bei der Trennung des Cu von den Chlorverbb. des Zinns darf höchstens 0,1 g metallisches Sn auf 0,15 g CuO (als Sulfat verwendet) vorhanden sein, wenn der Fehler nicht beträchtlich werden soll. — 0,2—0,3 g Eisenoxyd (als Nitrat eingeführt) ließen sich von 0,2 g CuO (als Sulfat benutzt) trennen, dabei erwies es sich als vorteilhaft, keine überschüssige HNO_3 dazu zu bringen, namentlich wenn größere Eisennitratmengen ins Spiel kommen. Des besseren Filtrierens wegen wird der Oxalatrückstand mit durch HNO_3 angesäuertem W. ausgewaschen. — Die Trennung des Cu von Zink, Wismut und Antimon auf dem angegebenen Wege ist nicht angängig. Allgemein gilt: Cu kann von Cd, As, Fe und wenig Sn durch Ausfällen mit Oxalsäure bei einem Vol. von 50 ccm, enthaltend 5 ccm konz. HNO_3, getrennt werden, dabei darf aber nicht weniger als 0,0128 g CuO in den 50 ccm enthalten sein. (Am. J. Science, Silliman [4] **10**. 359—67.) Hazard.

Max Ruegenberg und **Edgar F. Smith**, *Die Trennung von Wolframtrioxyd und Molybdäntrioxyd.* Da H_2SO_4 (D. 1,378) Molybdäntrioxyd löst, Wolframtrioxyd aber unangegriffen zurückläßt, versuchen Vff. eine analytische Extraktion mit warmer H_2SO_4 mit zufriedenstellendem Erfolge und überzeugen sich durch besondere Versuche, daß auch die Ggw. von Ferrioxyden der Unlöslichkeit des Wolframtrioxyds nichts ändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 772—73. 16/11. [7/9.] Univ. of Pennsylvania. John Harrison's Lab. of Chem.) Fromm.

R. Grassini, *Beiträge zur Notiz über eine neue Farbenreaktion des Alkohols.* (Vergl. S. 821.) Die bisherigen Verss. des Vf.'s, eine Erklärung der angegebenen Farbenrk. zu finden, haben vorerst nur ergeben, daß es sich dabei nicht etwa um die B. eines wasserfreien Kobaltsalzes handelt. Denn wenn auch absoluter A. festes Kobaltchlorür unter Blaufärbung löst, so bleibt doch dieses Salz beim Lösen in verd. A. rosa gefärbt, u. erst auf Zusatz auch nur eines Tropfens der wss. Rhodankaliumlsg. tritt die charakteristische Blaufärbung ein. (L'Orosi **23**. 297—98. September.) Roth.

H. Pellet, *Eine Fehlerquelle beim Nachweis von Salicylsäure in Wein.* Ferreira da Silva hat (S. 645) nachgewiesen, daß unter Umständen durch Ä., wie durch PAe., jedes allein genommen, aus Wein eine Substanz ausgeschüttelt wird, welche die Salicylsäurerk. giebt, ohne daß Salicylsäure vorhanden wäre. In einer Mischung gleicher Voll. Ä. und PAe. ist dagegen die fragliche Substanz unl. Die Extraktion

Digitized by Google

darf daher nur mit einem solchen Gemisch stattfinden. Auch die Methode Pellet-de Grobert ist hierin abzuändern (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 418—21. 15/11.) Woy.

Gerock, *Ferrisalicylat als Indikator für Acidimetrie.* (Vgl. S. 1089.) Nach Vf.'s Erfahrungen mag Ferrisalicylat in besonderen Fällen recht brauchbar sein, im allgemeinen jedoch kann es die bewährten Indikatoren nicht ersetzen. Das Reagens ist nicht eigentlich ein Salicylat, sondern jedenfalls eine Ferrisalicylsäure. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 421—22. 15/11.) Woy.

S. P. Mulliken und **Heyward Scudder**, *Der Nachweis von Methylalkohol in Mischungen.* Verteidigung der früher beschriebenen Methode (Amer. Chem. J. **21**. 266; C. **99**. I. 998) gegen E. Jandrier (Ann. Chim. anal. appl. **1**. 325 und **4**. 156; C. **99**. I. 1296) und genauere Beschreibung des Verf. in speziellen Fällen. (Amer. Chem. J. **24**. 444—452. 16/11. [Aug.] Chem. Lab. Massachusetts Instit. of Technolog.) Fromm.

Alexander von Pohl, *Über die kryoskopische Prüfung der Arzneimittel.* Vf. glaubt, die kryoskopische Prüfung als wertvoll zur Ergänzung der gewöhnlichen Prüfungsmethoden empfehlen zu können, namentlich zur Kontrolle von Alkaloidlsgg., da sie ohne Materialverlust vor sich geht. Die therapeutische Berechnung der Temperaturerniedrigung Δ für wss. Lsgg. erfolgt nach der Formel $\Delta = \frac{18{,}5\ m}{M}$, worin M das Molekulargewicht der gel. Substanz, m Konzentration der Lsg. in Prozenten ausgedrückt ist. Die Dissociation der Salze in verd. Lsg. in ihre Ionen ist zu beachten.

Die kryoskopische Bestimmung Δ wird für eine wss. Lsg. des Extrakts gemacht, dessen Gehalt an gel. Substanz p durch Gewicht genau ermittelt ist. Die aus der kryoskopischen Bestimmung berechnete absolute osmotische Spannung Pa der Lsg. wird in Atmosphärendruck zum Ausdruck gebracht; $Pa = 12{,}07\ \Delta$. Um nun diesen Wert unabhängig von der jeweiligen Konzentration und mit anderen Bestimmungen vergleichbar zu machen, berechnet Vf. ihn für eine 100%ige Lsg. der entsprechend gel. Bestandteile. Diesen Wert des osmotischen Koeffizienten findet man nach der Formel $K_{100} = \frac{1207\ \Delta}{p}$, wobei p den Gehalt der Lsg. an gel. Substanz in Prozenten ausdrückt. Der osmotische Gesamtdruck eines Lösungsgemisches kann annähernd gleich der Summe der osmotischen Teildrücke der Lösungskomponenten gesetzt werden. Da Δ in Abhängigkeit steht von der molekularen Konzentration, so wird der Wert K_{100} umgekehrt proportional der Molekulargröfse sein. Je gröfser der Gehalt an Bestandteilen von geringem Molekulargewicht ist, desto gröfser wird K_{100} ausfallen, und umgekehrt wird der Gehalt an Substanzen von hohem Molekulargewicht ein bedeutendes Sinken des Wertes K_{100} veranlassen. Somit läfst sich auf diesem Wege die Anwesenheit von Eiweifskörpern, von Harzen, Kohlehydraten etc., welche sich durch hohe Molekulargewichte auszeichnen, leicht ermitteln. (Pharm. Post **33**. 621—23. 4/11. St. Petersburg.) Woy.

Henri Lasne, *Zur Bestimmung der Trockensubstanz.* Bringt man eine wss. Lsg. nach dem Vorschlage von Laborde im luftverd. Raume bei 60° zur Trockne, so machen sich als Übelstände bemerkbar plötzliches Aufstofsen der Fl. und Kondensation von W. im Kolbenhalse. Vf. vermeidet beides, indem er ein kapillar ausgezogenes Rohr in das Kölbchen einführt. Die Kapillare mufs so fein sein, dafs durch das Öffnen des Rohres eine Druckschwankung von nur 1 cm verursacht wird. Ein gewogener Rundkolben von 100—125 ccm Inhalt wird mit 10 ccm Fl. in ein Wasserbad von 35° eingesetzt, an eine Luftpumpe angeschlossen und das Wasserbad allmählich auf 60° erwärmt. Das Trocknen ist in weniger als 2 Stunden beendet,

Digitized by Google

kann auch mit 25 oder 50 ccm Fl. ausgeführt werden, dauert aber dann entsprechend länger.

Auf gleiche Weise kann man Glycerin übertreiben, indem man das Kölbchen $1^1/_2$ Stunde in ein Luftbad von 150° einsetzt, dann noch eine halbe Stunde die Temperatur auf 180° steigert. Statt der Luft saugt man CO_2 durch. Das überdestillierende Glycerin fängt man in zwei Waschflaschen, welche etwas W. enthalten, auf und bestimmt im Destillat dasselbe nach bekannten Methoden. Vf. hat die Apparatur schon im Jahre 1873 benutzt und beschrieben. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 402—4. 15/11.) Woy.

Karl Dieterich, *Zur Untersuchung von Wachs.* Vf. bestätigt die Beobachtung von Werder (S. 1216), dafs bei Innehaltung der Verseifungsweise, wie sie das D. A.-Bl. IV. aufgenommen hat, nach welcher 5 g Wachs mit 20 ccm $^1/_2$ n. alkohol. KOH $^1/_2$ Stunde am Rückflufskühler verseift werden sollen, die Verseifung in der angegebenen Zeit nicht vollständig ist. Man mufs hierzu entweder die doppelte Menge Lauge nehmen oder mindestens $1^1/_4$ Stunde erhitzen. Bei Anwendung von 3 g Substanz ist Zeit und Laugenmenge genügend. (Chem.-Ztg. **24**. 995. 14/11. Laboratorium der chemischen Fabrik Helfenberg A.-G.) Woy.

M. Tortelli u. **R. Ruggeri**, *Über das Öl und den Talg von Stillingia sebifera.* (Vgl. de Negri u. Sburlati, Chem.-Ztg. **21**. 5; C. **97**. I. 347.) Nach einer kurzen Beschreibung der Pflanze Stillingia sebifera (Croton sebiferum), sowie der technischen Gewinnung ihres Talgs und Öles teilen Vff. die von ihnen gefundenen Zahlen mit. Danach ist im Mittel ein Samenkorn von Stillingia 0,135 g schwer und enthält 41,20% Fett, wovon 22,00% als Talg in den Schalen und 19,20% als Öl in den Kernen sich finden. Die folgende Tabelle bringt die von den Vff. ermittelten Konstanten für das einmal auf k. Wege durch Pressen, sowie auch durch Extraktion mittels Ä. gewonnene Stillingiaöl, D^{15}_{15}. 0,9432, D^{27}_{15}. 0,9370, D^{100}_{15}. 0,8737:

Verseifungszahl (mg KOH) . .	210,4	F. der unl. Fettsäuren	14,5°
Säurezahl (ber. auf Ölsäure) .	6,15	Jodzahl der unl. Fettsäuren . .	161,9
Relative Jodzahl (Hübl's Jodzahl	160,6	Absolute Jodzahl	178,1
Absolute Temperaturerhöhung (Maumené)	136,5°	Verseifungszahl der unl. Fettsäuren	214,2
Relative Temperaturerhöhung, bezogen auf Wasser . . .	267°	Molekulargewicht der unl. Fettsäuren	274,1
Löslichkeit des Öles in absol. A.	48,9‰	Säurezahl der acetylierten Fettsäuren	195,6
Refraktionsindex (Zeiss-Wollny) (t = 35°)	75°	Verseifungszahl der acetylierten Fettsäuren	224,3
Drehungsvermögen (l = 20 cm, t = 16°)	—18,6°	Acetylzahl der Fettsäuren . .	28,7
Drehungsvermögen, Saccharimetergrade	—29,9°	Hehner's Zahl	94,4
Erstarrungspunkt der unl. Fettsäuren	12,2°	Reichert's Zahl (für 5 g) . .	0,93
		Unverseifbares	1,45%
		Absorption von Sauerstoff . .	12,20%

Die Bestimmung dieser Konstanten geschah in der üblichen Weise. Zur Ausführung der Maumené'schen Probe bedienten sich Vff. des Jean'schen Thermeläometers, verdünnten das Öl mit dem doppelten Volum eines farblosen Mineralöls und erhielten als Maximum 65·5°, d. h. als absolute Temperaturerhöhung 3(65,5—20°) = 136,5°. Über die Bestimmung der Jodzahlen s. Vff., L'Orosi **23**. 109; C. **1900**. II. 598; die Trockenfähigkeit des Öles ermittelten Vff. nach der Methode von Livache. Eine der charakteristischen Farbenrkk. gab das Öl nicht. — Aus ihren Unterss.

Digitized by Google

folgern die Vff., daſs das Stillingiaöl in jeder Beziehung dem Leinöl nahesteht, sich aber von diesem durch seine starke spezifische Wirkung auf das polarisierte Licht unterscheidet. (L'Orosi **23**. 289—97. September. Genua. Chem. Lab. Abtlg. f. Zölle.)

ROTH.

E. Salkowski, *Erwiderung.* PFLÜGER hat Vf. vorgeworfen (S. 291), daſs er die Methode der *Glyklogenbestimmung* von PFLÜGER-NERKING in seinem Praktikum der physiologischen Chemie unrichtig dargestellt habe, indem er vor allem die Konzentration der zu verwendeten Kalilauge um ein Geringes zu niedrig angegeben habe. Demgegenüber betont Vf., daſs eine bestimmte Vorschrift von PFLÜGER-NERKING nicht gegeben sei. — Betreffs der Bestimmung des Traubenzuckers hat Vf. deshalb nur auf das Original verwiesen, weil sich von der Methode kein Auszug geben lieſs, der in den Rahmen des Buches paſste. (PFLÜGER's Arch. **82**. 521—27. 15/11.)

SIEGFRIED.

E. Pflüger, *Antwort auf die Erwiderung des Herrn Dr. E. Salkowski. (Glykogenanalyse nach Pflüger-Nerking betreffend.)* Vf. erwidert, er habe eine bestimmte Vorschrift gegeben, indem er mitgeteilt habe, wie sich das Glykogen aus einer Fleischlsg. entfernen läſst. Nach SALKOWSKI's Angaben wird die Alkalescenz noch durch die Verdünnung mit W. herabgesetzt; ferner giebt SALKOWSKI nicht an, daſs durch weiteren Alkalizusatz zu dem Filtrate auf vollständige Ausfällung des Glykogens zu prüfen ist. — Vf. führt ferner aus, daſs seine Methode der Zuckerbestimmung genauer als die ALLIHN'sche sei und durchaus nicht zu schwierig in der Ausführung. (PFLÜGER's Arch. **82**. 528—37. 15/11. Bonn. Physiol. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

J. Bellier, *Ein neuer Weinfarbstoff und der Nachweis von Orseille, Cochenille, Phytolacca und des Farbstoffs der roten Rübe in Wein.* Eine überreichliche Ernte und schlechte Verkaufsverhältnisse haben neuerdings eine auffällige Zunahme der Auffärbung von Rotwein mit künstlichen Farbstoffen im Gefolge. An Stelle der leicht nachweisbaren, früher beliebten Teerfarbstoffe, wie Bordeauxrot, Fuchsin u. a. sind aber schwerer nachweisbare Farbstoffe getreten, wie einen solchen das Toulouser Rot, kürzlich TRUCHON (S. 691) beschrieben hat.

Vf. hat soeben einen Wein untersucht, der mit einem ähnlichen Farbstoff aufgefärbt war. Letzterer kommt als *Orseillerot* in den Handel und wird von den Verkäufern als im Weine nicht nachweisbar gerühmt. Er giebt im Wein mit Quecksilberacetat ein farbloses Filtrat, wird durch Amylalkohol nicht aufgenommen, verrät sich aber bei Zusatz eines Überschusses Borax oder NH_3 durch lebhaft rote Färbung. Der Wein gab mit Quecksilberammonsalzen, ebenso mit Bleiessig und MgO im Überschuſs ein rotes Filtrat, mit Zinnchlorür und $CaCO_3$ oder $MgCO_3$ ein farbloses Filtrat. Zur Fällung derartiger Farbstoffe bedient sich Vf. des Albumins oder eines möglichst schwach ammoniakal., entfetteten Caseïns. Der abfiltrierte Nd. wird ausgewaschen, zwischen Filterpapier möglichst ausgedrückt und noch feucht mit A. von 85—87° und 3—4% NH_3 ausgeschüttelt. Die Lsg. bringt man in einem Porzellanschälchen zur Trockne, löst in W., wiederholt das Eindampfen und zieht den Rückstand mit A. von 95° aus. Nicht so vollkommen wird der Farbstoff durch einen sehr reichlichen Zusatz von Bariumsulfat niedergeschlagen. Bei der angegebenen Behandlung lieferte der fragliche Wein eine schön rote alkoh. Lsg. und einen in A. unl., dagegen in W. l. blauen Rückstand. Der verwendete Farbstoff war ein Gemisch von Orseille und Indigokarmin. Nach einer Beobachtung von FRÈHSE kann man die Bestandteile des Farbstoffes dadurch trennen, daſs man ihn in einem Porzellantiegel sehr gelinde glüht, wobei der rote Farbstoff schnell zerstört wird, der blaue erhalten bleibt.

Der rote Teil gab mit SS. ein reines Rot ohne Nd., mit Alkalien ein Rotviolett ohne Nd., mit Tannin keinen Nd., mit NH_3 und Zinkpulver wurde er farblos, nahm

Digitized by Google

an der Luft jedoch seine alte Farbe wieder an. Er wurde mit Zinnchlorür oder mit diesem und $CaCO_3$ farblos und wird aus ammoniakal. Bade rot ausgefärbt, stimmt also auf Orseille. Der blaue Teil giebt mit SS. weder Nd., noch Farbenveränderung, wird durch HNO_3 in der Wärme farblos, mit NH_3 grünlich ohne Nd., mit Ätzalkalien gelblich, mit NH_3 und Zinkpulver vorübergehend farblos, wird aus saurem Bade ausgefärbt, stimmt also auf Indigokarmin.

Da in diesem Jahre künstlich aufgefärbte Weine häufig vorkommen dürften, teilt Vf. den von ihm gebrauchten Gang mit. Der Wein wird zunächst in alter Weise mit Quecksilberacetat und MgO auf Teerfarbstoffe geprüft. Dann dient als Reagens eine Lsg. von 5 g HgO, 10 g Ammonsulfat, 15 ccm NH_3 D. 0,920, welche mit W. zu 50 ccm aufgefüllt wird. 10 ccm Wein werden mit 1 ccm des Reagens geschüttelt. Reine Weine werden farblos, gelblich, manchmal grau, sehr saure Weine mit einem Stich ins Bläuliche oder Grünliche. Aufgefärbte Weine geben ein mehr oder weniger stark rot gefärbtes Filtrat. Sehr stark saure Weine bedürfen eines gröfseren Zusatzes des Reagens.

Ein sehr empfindliches Reagens besteht aus 2 Lsgg., deren erste aus 10 g Sublimat, 5 g NH_4Cl und 100 ccm W., deren Zweite aus 10 ccm Eg., 65 ccm W. und 25 ccm NH_3 D. 0,920 besteht. 10 ccm Wein werden mit 1 ccm der ersten Lsg. geschüttelt, dann 1 ccm der zweiten Lsg. zugegeben, geschüttelt und filtriert. Die sofort nach dem Filtrieren auftretende Färbung ist maſsgebend, da sich das Filtrat später orangegelb färbt. Bei beiden Reagenzien bleibt ein Teil des Orseille im Nd., der sich aber leicht löst, wenn man den Nd. mit starkem A. begieſst.

Zur weiteren Prüfung halbiert man das Filtrat, versetzt den einen Teil mit klarer Kalkmilch, schüttelt und übersättigt nach $^1/_2$ Stunde mit Essigsäure. Bei eintretender Rotfärbung liegt Orseille oder Cochenille vor. Letzterer giebt bei Behandlung von 10 ccm Wein mit 0,2—0,3 g Zinnchlorür und einem Überschuſs von $CaCO_3$ geschüttelt nach etwa $^1/_4$ Stunde ein rotes, Orseille ein farbloses Filtrat. Wird die essigsaure Fl. nicht rot, so kann der Farbstoff der Kermesbeere oder der roten Rübe vorliegen. Man versetzt den zweiten Teil des Filtrats mit frisch geglühter MgO und macht dann essigsauer. Bei Phytolacca ist das Filtrat farblos oder gelb, rote Rübe färbt sich wieder rot. Die letzte Unterscheidung ist nicht ganz sicher, da der Rübenfarbstoff nicht immer von gleicher Widerstandsfähigkeit ist, Phytolacca in sehr reifen Proben oft ebenso widerstandsfähig wie Rübe ist. Aufserdem darf nicht zu wenig Farbstoff vorhanden sein.

Zum Nachweis der vier genannten Farbstoffe dient auch folgendes Reagens: 40 g Ammonsulfat und 20 g HgO werden mit wenig W. erwärmt, bis die M. weifs wird, dann auf 100 ccm verd., 10 ccm Wein mit 1 ccm des Reagens gekocht und filtriert. Orseille und Cochenille geben ein rotes, Phytolacca und Rübe ein farbloses oder gelbliches Filtrat. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 407—13. 15/11.) Woy.

Pum und **K. Micko**, *Über die künstliche Färbung von Orangen.* Nach einem Gutachten von Dr. Hotter, Vorstand der Grazer landw.-chem. Versuchsstation, sollen auf dem Grazer Markte künstlich gefärbte Blutorangen verkauft worden sein. Hotter hat die Behauptung als unrichtig und nicht analytisch begründet widerrufen müssen. Vff. haben Verss. angestellt, ob eine künstliche Färbung der Orangen überhaupt möglich ist. Bouillé hat (J. Pharm. Chim. **1892**. 537) berichtet, daſs in Paris Orangen verkauft worden seien, in deren Fruchtschalen Teerfarbstoffe injiziert worden seien, um die Orangen als Blutorangen unterzuschieben, deren Fruchtfleisch aber nicht künstlich gefärbt war. Anderseitig hat über eine künstliche Färbung bisher nichts verlautet.

Der Farbstoff der Blutorange ist im Zellsaft gelöst. Der filtrierte Saft giebt mit Bleiessig einen grüngrauen Nd. und ein farbloses Filtrat. NH_3 bewirkt Grünfärbung,

Digitized by Google

welche sich durch Schwefelammon nicht verändert. Beim Vermischen mit dem gleichen Volum konz. HNO_3 tritt sofort Gelbfärbung ein, Zinkstaub und HCl entfärben selbst beim Erhitzen nicht, ein Gemisch von Natriumacetat und Alaun giebt Violettfärbung. CaO macht den Saft grün und bildet dann einen grüngelben Nd., während die Fl. gelb wird. HgO absorbiert den Farbstoff völlig, Amylalkohol nimmt ihn aus saurer, nicht aber aus ammoniakal. Lsg. auf. Der Blutorangenfarbstoff ähnelt somit dem Wein- oder Heidelbeerfarbstoff.

Da die innere schwammige Schicht der Fruchtschale nie gefärbt, sondern stets weifs ist, zeigt sich eine Einspritzung sofort an der Rötung dieser Schicht. Bei einer Einspritzung vom Scheitel oder der Fruchtstielnarbe aus, färbt sich ebenfalls das sonst ungefärbte schwammige Gewebe im Inneren und teilweise auch die Häute der Fruchtfächer, nicht aber das Fruchtfleisch selbst. Eine gleichmäfsige Färbung des letzteren gelingt auf keine Weise. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 3. 729—35. November. Staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.) Woy.

Ferdinand Jean, *Die quantitative Bestimmung der Gerbsäure, Gallussäure, organischer und mineralischer Säuren in Gerbbrühen.* Die gesamte Säure wird durch Titration mit $^1/_{10}$ n. oder besser mit $^1/_{20}$ n. Alkali unter Tüpfelung auf Lackmuspapier bestimmt. Von Indikatoren in Lsg. hat sich nur das Reagens von Trillat, Dinitrobenzolazooxynaphtalin, als befriedigend erwiesen. Ein gleiches Vol. der Fl. neutralisiert man genau mit der soeben ermittelten Menge $^1/_{10}$ n. Sodalsg., giebt ca. 15 ccm 2%ige Albuminlsg. zu, kocht auf, filtriert, wäscht mit h. W. aus und titriert im Filtrat den Überschufs von Alkali in Siedehitze zurück. Die Differenz gegen die erste Bestimmung giebt die Gerbsäure. In einem dritten, gleichen Vol. fällt man Gerbsäure und Gallussäure durch ZnO, welches bis gerade zur Neutralität zugesetzt wird, filtriert, wäscht mit h. W. aus, giebt 20 ccm $^1/_{10}$ n. Soda zu, kocht, filtriert das Zinkkarbonat ab und titriert im Filtrat den Überschufs an Soda zurück. Die Differenz gegen die zweite Bestimmung giebt die Gallussäure, der Rest aber die Summe mineralischer und anderweitiger organischer SS., z. B. Milch-, Essig-, Buttersäure u. s. Ein 4. Vol. wird in Platinschale mit 20 ccm $^1/_{10}$ n. Soda abgedampft, geglüht, mit h. W. aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und titriert. Diese Bestimmungsweise der Mineralsäuren rührt von Hehner her, der sie zur Bestimmung solcher in Weinessig anwandte, Procter übertrug sie auf die Gerbereianalyse. Sind aber neben organischen Säuren auch Salze solcher vorhanden, so wird diese Bestimmung der freien Mineralsäuren ungenau. Vf. neutralisiert deshalb ein 5. Vol. genau mit Barytw., kocht, filtriert und bestimmt im W. des Filtrats die wasserl. Alkalität mit 1/10. n. Schwefelsäure. Um den Betrag derselben ist der Wert der Mineralsäuren zu vergröfsern. Die gefundenen Daten werden als H_2SO_4 zum Ausdruck gebracht. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 413—16. 15/11.) Woy.

G. A. Le Roy, *Zur Untersuchung von Steinkohlenbriketts.* Die Wasserbestimmung sollte bei höchstens 95° ausgeführt werden. Der als Bindemittel benutzte Teer scheint bisher analytisch noch nicht besonders berücksichtigt worden zu sein, trotzdem von seiner Art und Menge die Festigkeit der Briketts und ihr Verhalten bei der Verbrennung in bezug auf ihren Zusammenhalt abhängig ist. Vf. extrahiert den Teer durch ein Gemisch gleicher Teile CS_2 und PAe. Da das Brikettspulver die Neigung hat, zusammenzubacken, wird es mit der 5—10fachen Menge Grobsand vermischt. Der Extrakteur, sonst dem von Soxhlet gleichend, ist mit einem Wassermantel umgeben, um die Extraktionsfl. k. halten zu können. Aus dem Extrakt wird die Lösungsfl. abdestilliert, das Extrakt bei etwa 50° getrocknet und gewogen. Normale Steinkohlenbriketts haben etwa 8% Teer. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 404—7. 15/11.) Woy.

Digitized by Google

Technische Chemie.

F. Stolle, *Filterversuche.* Im Anschluſs an eine frühere Arbeit über die Löslichkeit des Calciumsulfats u. -sulfids (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 321; C. **1900**. I. 1044) untersuchte Vf., in welchen Mengen die Bestandteile von wiederbelebter *Knochenkohle*, wie sie hauptsächlich in den Raffinerien zur Anwendung kommt, durch verschiedenartige Behandlung im Filter gelöst werden. In einem eigenen App. wurde durch eine 1,8 m hohe Schicht der für jeden Versuch erneuerten Kohle ein gleichmäſsiger Strom von 30°, 50° u. 80—90° warmem W. zwei Tage lang geleitet, bezw. die Kohle mit Dampf behandelt. Das ablaufende W. wurde zuerst in zweistündigen, später in längeren Intervallen aufgefangen und darin die Menge der gelösten Bestandteile festgestellt. Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure und Schwefelcalcium konnten in keinem Falle nachgewiesen werden. Der Gehalt der Kohle an Kohlenstoff, Sand u. Thon, Calciumcarbonat, -sulfat und -sulfid, sowie an Stickstoff (nach KJELDAHL) wurde vor und nach der Filtration ermittelt. Die Löslichkeitsverhältnisse, wie sie sich für die einzelnen Salze bei den verschiedenen Behandlungsarten ergaben, werden eingehend erörtert. Es zeigte sich, auf wasserfreie Kohle berechnet, Zunahme an Kohlenstoff, Verminderung des Gipses bei gleichzeitigem Wachsen des Schwefelcalciums. Der N-Gehalt nimmt mit Ausnahme der Verwendung von 30° warmem W. zu. Vf. erklärt dieses eigentümliche Verhalten daraus, daſs N-Verbb. vorhanden sind, die sich bei der KJELDAHL'schen Methode ohne Anwendung von Phenolschwefelsäure der Bestimmung entziehen und erst durch andauernde Behandlung mit heiſsem W. in Verbb., die in NH_3 überführbar sind, umgewandelt werden. Vf. hofft, diesen Punkt durch weitere Verss. aufklären zu können. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 872—83. 2/11. Helsingfors. Tölö Sockerbruck.) MACH.

F. Stolle, *Knochenkohle.* Die meisten der bisherigen Arbeiten über die während des Glühens in der Knochenkohle stattfindenden chemischen Vorgänge führen die Abnahme des C-Gehaltes auf die an sich von HERZFELD und STIEPEL unzweifelhaft nachgewiesene Reduktion des Gipses zu Calciumsulfid zurück. In Verfolg seiner Unterss. über die N-Verbb. der Knochenkohle und deren Verhalten beim Wiederbelebungsprozeſs (s. vorst. Ref.) gelangte Vf. zu der Vermutung, daſs auch die N-Verbb. bei ihrer Zersetzung oder Zerstörung eine Abnahme des C-Gehaltes verursachen. Vf. erhitzte daher Knochenkohle im Glasrohr unter Darüberleiten von Luft, CO_2 und CO je 2 Stunden auf 100°, 200°, bezw. 300° und bestimmte die Veränderungen, welche den Gehalt an Kohlenstoff, an Gesamt-N (nach JODLBAUR) und an N (direkt nach KJELDAHL bestimmt) erlitten, sowie das eventuell entweichende NH_3. Die nach JODLBAUR und KJELDAHL ausgeführten N-Bestimmungen sollten darüber Auskunft verschaffen, ob N in Form von Nitraten, Oxyden oder, was am wahrscheinlichsten ist, von Cyanverbb. vorhanden war.

Aus der bei allen Temperaturen, am wenigsten in Luft, am stärksten in CO, eintretenden Verminderung des C-Gehaltes lieſs sich schon schlieſsen, daſs nicht nur einfache Verbrennung, sondern chemische Umsetzungen stattfinden, was von den gefundenen Stickstoffzahlen bestätigt wurde. Die Menge des Gesamt-N nimmt in allen Gasarten ab, die Abnahme vergröſsert sich bei zunehmender Temperatur im Luft- und CO_2-Strom, verringert sich im CO-Strom. Der als NH_3 aufgefangene Stickstoff genügte bei weitem nicht zur Deckung des ganzen Verlustes. Die Abnahme des nach KJELDAHL bestimmbaren N ist durchweg bedeutend gröſser, bei CO u. hoher Temperatur am höchsten. Die als Cyanstickstoff bezeichnete Differenz der beiden modifizierten N-Bestimmungen zeigte mit nur zwei Ausnahmen eine Zunahme, also eine Neubildung des Cyanstickstoffs, am meisten im CO-Strom.

Digitized by Google

Der vor und nach dem Erhitzen bestimmte Gehalt der Kohle an Gips und Schwefelcalcalcium ergab durchgängig verhältnismäßig bedeutende Schwefelverluste, die wohl durch Neubildung von H_2S entstehen. Die thatsächliche Reduktion des Gipses zu Schwefelcalcium erfordert aber nur so wenig Kohlenstoff, daß die Verminderung desselben nicht allein hierauf, sondern hauptsächlich auf die wechselseitige Umsetzung der N-Verbb. zurückzuführen ist. Über die Extraktion u. Identifizierung dieser Stickstoffkörper hofft Vf. demnächst berichten zu können. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 884—95. 2/11. [Oktober.] Helsingfors. Tölö. Sockerbruck.)

MACH.

P. Lindner, *Über schädliche Einflüsse von Geruchsstoffen in der Brauerei, insbesondere solcher, die durch Schimmel- und Fäulnispilze verursacht werden.* Vf. berichtet über Schädigungen des Bieres durch Rauchgase oder schlechte Dünste, ferner durch Pilze, wie Oidium pullulans, und Fäulnismikroorganismen. Über Maßregeln, um Bier, welches durch schlechte Geruchsstoffe gelitten hat, wieder einigermaßen zu heilen, wird Vf. in einem anderen Aufsatze Mitteilungen machen. (Wchschr. Brauerei **17**. 605—7. 12/10.)

PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Joh. Rud. Geigy & Cie., Basel, *Erzeugung von Azofarben auf der Baumwollfaser unter Anwendung von Harzseife.* Man behandelt die Faser entweder zuerst mit einer Harzseifelsg. u. hierauf mit der alkal. Lsg. eines Naphtols oder gleichzeitig mit einer Mischung beider Lsgg. Die Harzseife liefert hierbei ebenso echte und zum Teil schönere Farbentöne als die beim Färben mit Azofarben bisher bei der Grundierung gebräuchlichen Zusätze von Ricinus- oder Olivenölseife, Türkischrotöl, Traganth, Gelatine oder Gummi. (Patentbl. **21**. 1312. DRP. 113043. 23/12. 99.)

Rolffs & Co., Siegfeld b. Siegburg, *Verfahren zur Erzeugung von Buntoffekten mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbengrund.* Auf mit Naphtollösung präparierte Gewebe werden Farben gedruckt, welche verdickte Lsgg. von basischen Farbstoffen und Gerbstoffe enthalten. Diese letzteren haben, abgesehen von der fixierenden Wirkung auf die basischen Farbstoffe, noch den Zweck, an den bedruckten Stellen bei der nachfolgenden Entw. des Azofarbstoffs schützend gegen die Kuppelung der Diazoverbindung mit dem Naphtol zu wirken, ohne daß die Ggw. eines besonderen Reduktionsmittels, z. B. Zinnoxydulsalzes erforderlich wäre. Die Ausfärbungen werden zur völligen Fixierung des Gerbstofffarbstofflackes durch eine Metallsalz-, besonders eine Antimonsalzlsg. genommen, können auch vorher gedämpft werden. Nach dem neuen Verf. erhält man Bunteffekte mit allen basischen Farbstoffen. (Patentbl. **21**. 1312. DRP. 113238. 18/3. 98.)

Société délainage verviétois Peltzer & Co., Renoupré-Verviers, *Verfahren zum Färben von Leder durch Aufpressen einer mit wasserlöslichen Farben bedruckten Unterlage.* Man bedeckt das befeuchtete Leder mit der Farbseite einer Unterlage, z. B. von Papier, welche mit einem in W. löslichen Farbaufdruck versehen ist, und hält es mit der Unterlage einige Zeit unter Druck, wobei die Färbung in die Fasern des Leders eindringt, im Gegensatz zum bekannten Abziehverfahren, bei welchem ein Farbhäutchen aufgebracht wird, welches leicht wieder durch Schaben entfernt werden kann. (Patentbl. **21**. 1312. DRP. 113417. 28/10. 98.)

Schluß der Redaktion: den 10. Dezember 1900.

Digitized by Google

Technische Chemie. F. Stolle, Filterversuche 1299; Knochenkohle 1299. — P. Lindner, Über schädliche Einflüsse von Geruchsstoffen in der Brauerei, insbesondere solcher, die durch Schimmel- und Fäulnispilze verursacht werden 1300.

Patente 1300.

Namenregister.

Arth, G. 1289.
Bakunin, M. 1276. 1278.
Balbiano, L. 1272.
Balthazard 1283.
Beckurts, H. 1270.
Bellier, J. 1296.
Berthelot 1254.
Bischoff, H. 1285.
Bizzell, J. A. 1290.
Black, O. F. 1262.
Blair, A. A. 1291.
Bourquelot, E. 1264.
Bouveault, L. 1263.
Bräutigam, W. 1279.
Browning, P. E. 1292.
Brüning, E. 1270.
Charabot, E. 1279.
Delange, R. 1262.
Delépine, M. 1261.
Desgrez 1283.
Dieterich, K. 1295.
Dufet, H. 1287.
Dustin, G. K. 1264.
Egidi, U. 1256.
Ehrmann, C. 1284.
Ernyei, E. 1255.
Fittica, F. 1256.
Formánek, J. 1279.
Fraps, G. S. 1290.
Frerichs, G. 1270.
Freudenreich, E. von 1282.
Fürst, L. 1284.
Garrard, C. C. 1253.
Gerock 1294.
Goldschmidt, H. 1255.
Gomberg, M. 1275.
Goyder, G. A. 1287.
Grassini, R. 1293.
Grothe, W. 1268. 1269.
Guérin, G. 1278.
Gustavson, G. 1267.
Haber, F. 1253.
Hantzsch, A. 1253.
Hartwell, J. B. 1292.
Hébert, A. 1278.
Heim, L. 1283.
Henke, A. 1291.
Henze, M. 1259. 1260.
Hérissey, H. 1264.
Hibsch, J. E. 1287.
Hillebrand, W. F. 1292.
Hock, K. 1187.
Jaubert, G. F. 1283.
Jean, F. 1298.
Jolles, A. 1264.
Kobrak, E. 1283.
Kohler, E. P. 1261.
Koning, C. J. 1279.
Kornauth, K. 1284.
Krönke, O. 1283.
Küster, F. W. 1290.
Lasne, H. 1294.
Linduer, P. 1300.
Lohnstein, T. 1286.
Ludwig, E. 1290.
Maldotti, G. 1271.
Martinand, V. 1281.
Maximowitsch, S. 1261.
Merzbacher, A. 1268.
Meunier, L. 1280.
Micko, K. 1297.
Miolati, A. 1267.
Möller, H. J. 1286.
Montemartini, C. 1256.
Moureu, C. 1262.
Mulliken, S. P. 1294.
Nerking, J. 1280.
Ortloff, H. 1282.
Osann, A. 1288.
Panzer, T. 1290.
Pawlewski, B. 1267.
Pellet, H. 1293.
Perkin, A. G. 1279.
Peters, C. A. 1292.
Petrenko-Kritschenko, P. 1256.
Pflüger, E. 1296.
Pfuhl, E. 1284.
Pohl, A. v. 1294.
Pokrowsky, A. 1264.
Pum 1297.
Reeb 1278.
Reid, E. 1271.
Rohn, S. 1281.
Rojahn, W. 1274.
Roy, G. A. Le 1298.
Ruegenberg, M. 1293.
Ruff, O. 1255.
Ruggeri, R. 1295.
Ryba, F. 1288.
Salkowski, E. 1296.
Saltet, R. H. 1282.
Schlagdenhauffen 1278
Schloesing junior, T. 1280.
Schmidt, P. 1257.
Scudder, H. 1294.
Seubert, K. 1291.
Smith, E. F. 1268. 1293.
Soden, H. v. 1274.
Stein, H. 1286.
Stokes, H. N. 1292.
Stolle, F. 1299.
Talanzeff, S. 1264.
Talbot, H. P. 1259.
Testoni, G. 1273.
Thiel, A. 1290.
Torrey jr., J. 1262.
Tortelli, M. 1295.
Tschirch, A. 1270.
Wahl, A. 1263.
Walbaum, H. 1274.
Weil, H. 1275.
Wendelstadt 1285.
Wheeler, H. L. 1264.
Wilkinson, E. J. 1279.
Willenz 1292.
Wintgen, M. 1285.
Wislicenus, J. 1257.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 17. Dezember 1900.

10a. F. 13123. **Kohle**, Verfahren zur Gewinnung von fester — aus den bei der trockenen Destillation von Holz, Briketts, Abfällen u. dgl. entstehenden Rückständen. Frederking, Leipzig-Lindenau. 5/3. 1900.

12d. N. 5226. **Filterpresse**; Zus. z. Pat. 112775. Georg Nicol, Berlin. 11/6. 1900.

12o. C. 8688. **o-Nitrophenylmilchsäuremethyiketon**, Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus — und dessen Kernsubstitutionsprodukten mit Ammoniak oder primären Aminen. Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden. 19/7. 99.

12o. C. 8689. **o-Nitrophenylmilchsäuremethyiketon**, Verfahren zur Darstellung und Reinigung des —. Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden. 19/7. 99.

12p. M. 17811. **Morpholin**, Darstellung von —. Dr. Willy Marckwald, Berlin und Dr. Michael Chain, Charlottenburg. 8/3. 1900.

12r. J. 5900. **Essigsäure**, Verfahren zur Gewinnung von konzentrierter reiner —. Dr. Rolof Jürgensen und August Bauschlicher, Prag. 19/7. 1900.

22a. F. 12598. **Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — mit β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung, Zusatz z. Anm. F. 12579. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30/1. 1900.

22a. F. 12620. **Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — mit in der Amidogruppe substituierten Derivaten der β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung, Zus. z. Anm. F. 12579. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9/2. 1900.

22a. F. 12623. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus Dinitrophenyl-β-amidonaphtolmonolsulfosäuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/2. 1900.

22b. F. 12276. **Oxyanthrachinone**, Verfahren zur Überführung von Anthradichinonen bzw. Anthradichinonimiden in — bezw. Amidooxyanthrachinone. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/10. 99.

22b. S. 11198. **Beizenfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines braunen — des 1. 2. 3. Trioxyanthrachinons. Sigismund E. Simon, Belleville, Essex, New Jersey, V. St. A. 11/8. 98.

30h. F. 11658. **Akroleïn**, Verfahren zur Darstellung einer therapeutisch wirksamen Verbindung aus — und schwefliger Säure. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 27/2. 99.

53i. J. 5442. **Milchkaseïn**, Verfahren zur Herstellung von — in leichter, trockner und poröser

Google

Klasse:

Form. John Augustus Just, Syracuse, New York. 14/10. 99.

78b. P. 11141. **Phosphorfreie Zündmasse.** Verfahren zur Herstellung einer —. Attilio Purgotti und Dr. Luigi Purgotti, Perugia, Italien. 9/12. 99.

20. Dezember 1900.

12c. H. 23975. **Krystalltrauben,** Verfahren zur Gewinnung von —. Dr. Julius Henrici, Radebeul b. Dresden. 1/5. 1900.

12e. T. 6500. **Reinigung von Gasen,** Apparat zur — und zur Gewinnung von in den Gasen enthaltenen Bestandteilen; Zusatz z. Pat. 111825. Eduard Theisen, Baden-Baden. 25/7. 99.

12i. S. 13518. **Kaliummagnesiumcarbonat,** Verfahren zur Herstellung von —. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt b. Stassfurt. 8/4. 1900.

12o. F. 12508. **Hexahydrooxybenzylaminbasen,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23/12. 99.

12q. F. 12442. **Phenylglycin-o-carbonsäure,** Verfahren zur Darstellung von — aus Anthranilsäure. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 4/12. 99.

12q. F. 12488. **Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure,** Verfahren zur Darstellung der neutralen —; Zus. z. Anm. F. 12442. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 18/12. 99.

22a. B. 26887. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren — aus m-Oxyphenylglycinsulfosäuren. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23/4. 1900.

Klasse:

22a. B. 27286. **Disazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer sekundärer — mit Amidophenolsulfosäure III der Patentschrift 74111 in Mittelstellung. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/7. 1900.

22a. F. 12580. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung substantiver — aus der β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 24/1. 1900.

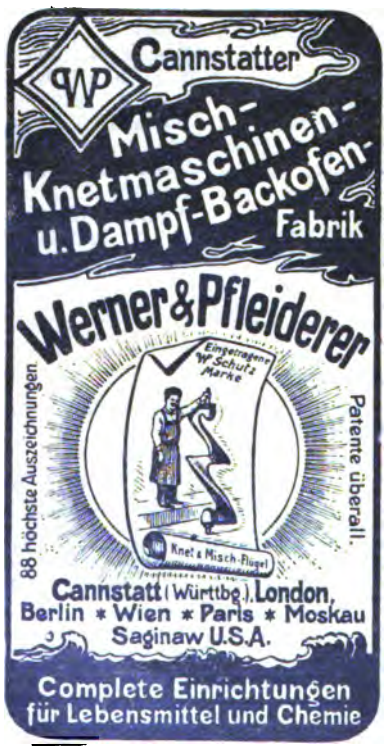
22a. F. 12602. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von — aus Acetyl-β_1-amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31/1. 1900.

22b. F. 12898. **Rhodaminsulfosäuren,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8/5. 1900.

22e. F. 12992. **Farbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von — mittels aromatischer Amidobenzylbasen; Zusatz z. Anm. F. 12546. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 7/6. 1900.

22f. T. 6647. **Russ,** Verfahren zur Erzeugung von — durch Verbrennen eines Gemisches von geringwertigen Gasen mit Benzoldampf; Zus. z. Pat. 109826. Richard Thalwitzer, Halle a. S. 3/11. 99.

40a. C. 9047. **Zinn und Zink,** Vorrichtung zur Wiedergewinnung von — aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege. G. B. Cruickshank, Birmingham, H. R. St. Coleman, Smethwick und Percival Cruickshank, Birmingham. 17/5. 1900.



R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.
No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Das Verfahren zur Darstellung von

Kanarin

D. R.-P. 101804 zu verkaufen oder durch Licenzen zu verwerten gesucht. Interessenten werden um ihre Adressen gebeten sub **K. O. 550** an **Rud. Mosse, Köln.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Digitized by Google

REGISTER.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900 II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein □ Buch.

I. Autoren-Register.

Abba (F.), Technik d. bakteriolog. Wasserunters. 741.
Abegg (R.), Anleitung zur Berechnung volumetrischer Analysen [70].
Abegg (R.) u. Hellwig (K.), Halogensilberemulsionen 1096*. — Herst. von Halogensilberemulsionen 1192*.
Abegg (R.) u. Herz (W.), Chem. Praktikum [70].
Abramson, siehe: Bischoff (C. A.).
Ach (N.), Diuretische Wrkg. einiger Purinderivv. 688.
d'Achiardi (G.), Larderellit d. Suffionen v. Toskana 348.
Ackermann (E.), Nahrungsmittelverfälschung im nördlichen Brasilien 277.
Acree (S. F.), siehe: Bailey (J. R.).
Adametz (L.), Reift d. Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse? 57.
Adie (R. H.) u. Wood (Th. B.), Best. d. Kaliums 782.
Adriani (J. H.), Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden 6. — Natur d. inaktiven Sorbose 846.
Afanassiew, Einw. v. Uran u. Thorium enthaltenden Mineralien auf die photographische Platte 415.
Agroskin, siehe: Bischoff (C. A.).
Ahrens (F. B.), Zellenfreie Gärung 52.
Ahrens (F. W.), Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge [72]. [788].
Aigner (F.), siehe: Herzig (J.).
Aisinman (S.), Die destruktive Dest. in d. Erdölindustrie [788].
Akkumulatoren- u. Elektrizitätswerke-Aktiengesellschaft, Aufarbeitung d. verbrauchten wirksamen M. elektrischer Sammler 606*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. blauer direkt färbender Farbstoffe 298*. — Darst. beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure 303*. — Darst. v. Leukobasen d. Triphenylmethanreihe 459*. 651*. — Darst. beizenfärbender Azofarbstoffe aus Fikraminsäure 463*. — Verstärken photographischer Silberbilder mit Doppelsalzen d. Merkurirhodanids 506*. 507*. — Darst. beizenziehender sekundärer Disazofarbstoffe 512*. — Darst. eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs 546*. — Schwefelsäuredimethylester 614*. — Darst. von Naphtophenazoniumverbb. 652*. — Darst. eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs 796*. — Darst. eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs 798*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffs 998*.
Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie, Gewinnung v. Benzoësäure aus d. Steinkohlenteer 359*. — Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens 605*.
Aktiengesellschaft f. Zinkindustrie u. Schroeder (M.), Reinigung, bezw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen 1090*.
Akunoff (J.), siehe: Lunge (G.).
Albitzky (A.), Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure u. Ammoniumpersulfat 1101.

Digitized by Google

Alessandri (P. E.), Chimica applicata all'igiene [648].
Alexatt (P.), Krystallform d. Strontiumformiats 26.
Allen (A. H.), Commercial Organic Analysis [70].
Allen (E. T.), Aluminiumhydroxyd 621.
Allen (E. T.) und Gottschalk (V. H.), Best. v. Aluminium 1162.
Allen (E. T.) u. Rogers (H. F.), Einw. v. kaustischen Hydroxyden auf Aluminium 1058.
Allison (J. R.), siehe: Perkin (A. G.).
Aloy (J.), Neue Darst. einiger Uranoxyde 22.
Altschul (J.), Tanokol u. Tanninpräparate 590.
Altschul (M.), Scheel (K.) und Vogel (J. H.), Jahrbuch f. Acetylen u. Carbid [925].
Aluminium- und Magnesiumfabrik, Legieren v. Metallen u. Metalliegierungen mit Magnesium 827*. — Nutzbarmachung d. Carnallits für d. elektrolytische Herst. v. Magnesium u. Chlor 1096*.
Alvisi (U.), siehe: Giorgis (G.).
Ambühl (G.), Apparat zur Ätherdest. 73. — Milchtrockensubstanz 993.
Amiradžibi (S.), s.: Gulewitsch (W.).
Anderssen (J.), Verbreitung des Rohrzuckers in d. Pflanzen 125.
André (G.), Einw. v. schwefliger Säure u. Schwefelwasserstoff auf Pyridin 267. 680.
Andreasch (R.), Methylviolursäure und Methyldilitursäure 41.
André-Pontier (L.), Histoire de la Pharmacie [602].
Andres (E.), Die Fabrikation d. Lacke, Firnisse, Buchdruckerfirnisse u. d. Siegellacks [602]. [788].
Andrews (L. W.), Best. d. Silbers 879.
Andrlík (K.), Citronensäure im Saturationsschlamm 825.
Angeli (A.), Tetrazone 857. — Nitroketone u. Orthonitroderivv. 1070.
Angeli (A.) und Angelico (F.), Nitrohydroxylaminsäure 862. — Rk. d. Nitrosoderivv. 568. — β-Nitroindole 1080.
Angelico (F.), Dioxime d. Camphers 573. — Siehe: Angeli (A.).
Angelico (F.) und Montalbano (G.), Dioxime d. Camphers 1070.
Anschütz (R.), Chemie der Kohlenstoffverbb. [457].
Antony (U.) u. Lucchesi (A.), Ruthen 663.
Antony (U.) u. di Nola (E.), Best. des Wärmeerzeugungsvermögens der festen Brennstoffe 988.
Archbutt (L.), Best. des Sauerstoffs in Kupfer 1089.
Archetti (A.), Einw. v. Natriumhyposulfit auf Sublimat 1148.
Arendt (R.), Technik der Experimentalchemie [602]. [788].
Ark, siehe: Van Ark.
Armstrong (E. F.), 9-Äthylharnsäure 856. — Siehe: Van't Hoff (J. H.).
Armstrong (H. E.), Bach's Wasserstoffsuperoxyd 162. — Phenylacetylchloramin u. analoge Verbb. 371. 626.
Armstrong (H. E.) und Berry (W.), Metasulfonierung d. Anilins 371.
Armstrong (H. E.) und Ischerwood (P. C. C.), Bromierung v. Oxyazoverbb. 372.
Armstrong (H. E.) u. Lewis (E. W.), Hindernder Einfl. der Esterifikation auf d. Substitution in Phenolen 371.
Armstrong (H. E.) u. Napper (S. S.), Benzol-o-disulfonsäure 370.
Arnold (C.), Repetitorium der Chemie [1138].
Arnold (V.), Nachw. u. Vork. der Acetessigsäure in pathologischem Harn 345.
Arth (G.), Rasche Umwandlung v. Holz in einen anscheinend fossilen Brennstoff 1289.
Askinson (G. W.), Die Fabrikation der äth. Öle [71]. [602]. [788].
Aso (K.), Zus. d. Sporen von Aspergillus Orizae 55.
Aspinwall (H. C.), Rauchloses Pulver 226.
Aston (W. G.), siehe: Hewitt (J. T.).
Astruc (A.), Acidimetrie 143. — Alkalimetrie u. Acidimetrie 211.
Athanasescu (B.), siehe: Pictet (A.).
Atkinson (G. A. S.), s.: Perman (E. P.).
Aubel, siehe: Van Aubel.
Auchy (G.), Best. v. Kohlenstoff in Stahl 397.
Auerbach (F.), Härte d. Metalle 808. — Elastizität u. Härte v. Kieselsäure 816.
Aufrecht, Neue Eiweißpräparate 277.
Austin (R. M.), siehe: Kahlenberg (L.).
Autenrieth (W.), Indikator Luteol 63.
Autenrieth (W.) u. Hildebrand (O.), Phosphorylierung d. Merkaptans 432.
Autenrieth (W.) u. Rudoph (P.), Phosphorylierung d. aromat. Aminbasen 431. — Einw. von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine 432.
Auwers (K.), Eine Atomwanderung 319.
Averberg (A.), Fleckereinigungsmittel 1251*.
Aweng (E.), Die wasserlöslichen wirksamen Glucoside aus Frangula, Sagrada u. Rhabarber 766.

Babès (V.) u. Manicatide (E.), Gewisse spez. Substanzen bei d. Pellagra 1030.
Babucke (E.), Desinfektion mit Typhusbacillen infizierter Badewässer 277.

Digitized by Google

Bach (A.), Höhere Wasserstoffsuperoxyde 13. 520. 1228.
Bachem (P. J), Erzeugung wechselnder Bilder bei Temperaturwechsel 464*.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure 228*. — Entbasten von Rohseide in Baumwollseidegeweben 296*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 299*. — Darst. von Nitrose- u. Nitroverbb. aus primären, aromat. Monaminen 462*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe 464*. — Darst. d. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure 511*. — Darst. v. substantiven Farbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin 548*. — Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure 549*. — Darst. roter Farblacke mittels des durch Kombination v. β_1-Naphtylamin-α_1-sulfosäure u. β-Naphtol erhaltenen Azofarbstoffes 552*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe 610*. — Salze der hydroschwefligen Säuren 614*. — Darst. von Indigo 616*. — Darst. von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone 649*. — Darst. von Halogenderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone 654*. — Darst. eines braunen Baumwollfarbstoffes 656*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe 699*. — Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure 752*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid 792*. 793*. — Darst. v. Farbstoffen aus halogensubstituiert. Dialphyldiamidoderivv. d. Anthrachinons 796*. — Darst. eines grünschwarzen Baumwollfarbstoffs 797*. — Darst. eines schwarzen Farbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin 998*. — Darst. schwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe 999*. — Darst. violettschwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe 1000*. — Darst. v. Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol 1092*. — Darst. halogensubstituierter Diamidoanthrachinone 1092*. — Darst. schwarzer, primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtolsulfosäure 1094*. — Darst. schwarzer Dis-, bezw. Trisazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure 1142*. — Darst. von Halogenderivaten aus Monoamidoanthrachinonmonosulfosäuren 1143*. — Beizen von Baumwolle 1250*.
Baert (C. G.), Milchsterilisation 774.
Baeyer (A.) u. Villiger (V.), Benzoylwasserstoffsuperoxyd u. Oxydation des Benzaldehyds an d. Luft 251. — Nomenklatur d. Superoxyde u. die Superoxyde d. Aldehyde 939. — Einw. des Permanganats auf Wasserstoffsuperoxyd u. auf d. Caro'sche Säure 940.
Baier (E.), siehe: Bujard (A.).
Bailey (J. R.) u. Acree (S. F.), 3-Oxy-5-alkyltriazo-1-propionsäuren 105.
Bakhuis-Roozeboom (H. W.), Bedeutung d. Phasenlehre [1138].
Bakunin (M.), Bildung d. Indone 1276. — Oxyphenylzimmtsäure 1278.
Balachowsky (D.), Elektrolytische Best. d. Wismuts 544. — Elektrolytische Best. d. Kadmiums 690.
Balbiano (L.), Bromfenchon 1272.
Balbiano (L.) u. Trasciatti (D.), Ein neues Derivat d. Glykokolls 893.
Baldy (F.), Unters. v. Aluminium u. Zink nach Lsg. in Salzsäure 238.
Balland, Die zur Verbesserung dienenden russischen Mehle 923.
Ballner (F.), Methodik d. Mauerfeuchtigkeitsbest. 502.
Balthazard (V.), siehe: Desgrez (A.).
Baly (E. C. C.), Dest. v. flüssiger Luft 81.
Bamberger (E.), Oxydation d. Benzaldoximsäure 253. — Einw. wss. Natronlauge a. Nitrosobenzol 321. — Beziehung zwischen Azoxy- u. Diazobenzol 323. — Das Caro'sche Reagens 400. — Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole 564. — Diazofrage 1102.
Bamberger (E.) u. Müller (J.), Neue Bildungsweise d. Isodiazotats 1102.
Bamberger (E.), Schmidt (O.) und Levinstein (H.), Einw. v. Diazobenzol auf Nitromethan 433.
Bamberger (E.) und Tschirner (F.), Oxydation des Anilins 45.
Bamberger (M.) u. Landsiedl (A.), Erythrit in Trentepohlia Jolithus 637.
Bamberger (M.) und Vischner (E.), Überwallungsharze 635.
Bancroft (W. D.), Isohydrische Lsgg. 234.
Bandrowski (E.), Einw. v. kons. Salpetersäure auf Brombenzol 848. — Einw. v. Bromnitrobenzolen auf p-Phenylendiamin 852.
Bang (J.), Nukleohiston 1125.
Barbet (E.), Herst. aromatischen Branntweins 1140*.
Barbier (Ph.), Citral 573.
Barbieri (N. A.), Chemie d. Gehirns 684.
Barche (G.), siehe: Kehrmann (F.).
Barnes (B.), Carbäthoxythiourethan 530. — 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon 531. — Siehe: Wheeler (H. L.).
Barnes (H. T.), Das Westonelement 755.
Barnes (J.), Erniedrigung d. Gefrierpunktes durch Gemische v. Elektrolyten 7. — Leitfähigkeit, spez. Gew. u. Oberflächenspannung wss. Lsgg., die Kaliumchlorid u. Kaliumsulfat enthalten 362. — Verhältnis d. Viskosität v. Mischungen verschiedener Salzlsgg. zu ihrem Ionisationszustand 757.

Digitized by Google

Barnstein (F.), Eiweifsbest. 1037.
Barral (E.), Darst. gemischter Kohlensäureester v. Phenolen u. Alkoholen 1109. 1219. — Gemischte Carbonate d. Pentachlorphenols u. Alkohole 1210.
Barral (E.) u. Jambon (L.), Darst. d. Pentachlorphenols 1210.
Barrie (Th. S.), Neue Bestimmungsweise v. Jodkalium 445.
Bartalini (G.), Messungen d. Alaune d. Titansesquioxyds 810.
Barth (G.), Bitterstoffe d. Hopfens 681. 915.
Barthe (L.), Ammoniumerdalkaliphosphate 86.
Barthel (Ch.), Bildg. v. Essigsäure in Milch durch Milchsäurebakterien 492.
Bartolotti (P.), Derivate d. Benzophenons 971.
Baschieri (A.), Verh. d. Acetylens geg. einige Oxydationsmittel 528.
Baskerville (Ch.), Analyse titanhaltiger Eisenerze 147.
Baucher (F.), Best. d. Stickstoffs 1161.
Baud (E.), Einw. v. wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Acetylen 80.
Baudry (A.) und Charitonenko (P.), Reinigung v. Zuckerlsgg. 508*.
Baumert (G.), Gewinnung von Stärke u. Kleberteig 697.
Baumert (G.), Bode (H.) u. Fest (A.), Best. d. wahren Stärkegehaltes d. Kartoffeln 1134.
Baur (E.), Theorie d. Gasglühstrümpfe 1042.
Baur (E.), siehe: Muthmann (W.).
Baur-Thurgau (A.), Derivate d. Butylxylols 893.
Bayley (Th.), Die Formel d. Kobaltperoxyds 1006.
v. Bazarewski (S.), siehe: Leichmann (G.).
Beatty (L. O.), siehe: Kastle (J. H.).
Beck (C.), Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen Lebbin's 290.
Becke (F.), Optische Orientierung des Albits v. Amelia 493.
Beckers (W.), Gewinnung v. Milchsäure aus Abwässern 702*.
Beckert (T.), Leitfaden zur Eisenhüttenkunde [71].
Bechhold (J.), Kreislauf d. Fette 587.
Beckmann (E.), Spektrallampen 801.
Beckurts (H.), siehe: Frerichs (G.).
Becquerel (H.), Strahlung d. Urans 422.
Beddow (F.), siehe: Ruhemann (S.).
Beeck, siehe: Kochen.
Beer, siehe: Herzfeld (H.).
Beermann (H.), Die neueren Bestimmungsmethoden d. Borsäure 213.
Béhal (A.), Gemischte Anhydride der Ameisensäure 313. 1009. — Darst. d. gemischten Anhydride der Ameisensäure 750*. — Darst. von Estern u. Amiden d. Ameisensäure 1141*.
Behn (H.), siehe: Michaëlis (A.).
Behrendsen (O.), Verh. d. Radiums bei tiefer Temperatur 85.
Behrens (J.), Vork. d. Vanillins in der Vanille 769.
Bell (E. W.), British Guiana Copaivabalsam 585. — Capaivabalsam 585.
Bellier (J.), Nachw. u. Best. d. Dulcins in Nahrungsmitteln 822. — Ein neuer Weinfarbstoff 1296.
Bellmas (B.), Aufschliefsung v. Stärke 613*.
Bellocq (A.), Das normale Eiweifs des Harns 180. — Best. d. Harnsäure 647. — Nachw. d. Kupfers 1132.
Bellucci (J.), siehe: Miolati (A.).
Benda (C.), Eine makro- u. mikrochem. Rk. d. Fettgewebsnekrose 347.
Benedict (F. G.), Dest. v. Ammoniak bei d. Stickstoffbest. 143.
Benecké (G.), Fabrikation v. Sprengstoffen 282*.
Bennett (J. C.), siehe: Constam (E. J.).
Benrath (A.), siehe: Stollé (R.).
Bentley (W. B.), Einw. v. Salpetersäure auf Vanillin 565.
Berend (G.), Eis- und Kälteerzeugungsmaschinen [925].
Berg (A.), Einw. d. Jodide u. Jodwasserstoffsäure auf die schweflige S. 158.
Bergell (P.), Darst. d. Lecithins 891.
Bergmann (J.), Zum Abmessen v. Mengen einer wss. Fl. mittels Mefskolben u. Mefscylindern 513.
Bergreen (R.), Abscheidung v. Krystallen aus d. Mutterlauge 508*.
Berlemont u. Jouard, Eine neue Quecksilberpumpe, welche es ermöglicht, in kürzester Zeit das Vakuum zu erreichen 513.
Berlioz (F.), Einfl. d. Saccharins auf d. Verdauung 132.
Bernatzik, Lehrbuch d. Arzneimittellehre [455].
Bernegau (L.), Aufschliefsen v. Kolanüssen mit phosphorsaurem Natrium 1045*.
Bernstein (J.), Chemotropische Bewegung eines Quecksilbertropfens 157.
Berry (W.), siehe: Armstrong (H. E.).
Bersch (W.), Zus., Bewertung u. Ankauf d. Handelsfuttermittel [455].
Bertarelli (E.), Verfälschung des gebrannten Kaffees 1129.
Berthelot, Bildg. v. Salpetersäure bei d. Verbrennungen 11. 938. — Thermochem. Best.: Amygdalin, Cholalsäure, Conicin 78. — Äthylendiamine 78. — Metallradikale: Derivate d. Quecksilbers 87. — Bildg. der Salpetersäure bei den Verbrennungen v. Wasserstoff 161. — Isomerie d. Sulfocyansäurederivate 182. — Harnsäurereihe 182. — Ägyptisches Gold 717. 939. — Zers. d. Salpetersäureester

Digitized by Google

u. d. Nitroglycerins 891. — Einw. des elektrischen Effluviums auf Schwefelperfluorid 937. — Langsame Einw. v. HBr auf d. Glas 988. — Rk. zwischen Sauerstoff u. Kohlenoxyd in Ggw. v. Alkalien 938. — Einw. v. Alkalisulfiden auf Ferrocyankalium 938. — Absorption d. freien Sauerstoffs durch d. normalen Harn 984. — Acidität d. Harns 985. — Zers. d. Salpetersäure u. d. Nitroglycerins 1150. — Verbrennungs- und Bildungswärmen v. Jodverbb. 1171. — Gasübersättigungen 1178. — Chemische Wirkg. der stillen elektr. Entladung 1254.
Berthelot u. Delépine, Thermochemie d. Milchsäure 78. — Verbrennungswärmen leichtflüchtiger Flüssigkeiten 1171.
Berthelot (D.), Gesetz d. korrespondierenden Zustände 514. — Siedepunkte des Zinks u. d. Kadmiums 661.
Berti (P.), siehe: Bruni (G.).
Bertozzi (V.), siehe: Mazzara (G.).
Bertrand (G.), Oxydation v. Erythrit 82. 762. — Hydrierung d. Erythrulose und Darst. eines neuen Erythrits 38.
Berwerth (F.), Grofser Diamantkrystall aus d. Kapland 493.
Besemfelder (E.), Aufschliefsen schwer-, bezw. unlöslicher Verbb. durch Erhitzen derselben mit Ammoniumsalzen 65.
Besredka, Leukotoxien u. seine Einw. auf d. leukocytäre System 889.
Besredka, siehe: Metchnikoff.
Besson, Die niederen Oxyde d. Phosphors 363.
Betti (M.), Allgemeine Kondensationsrk. zwischen β-Naphtol, Aldehyden u. Aminen 1179.
Betti (M.) und Leoncini (G.), Unbeständige Isomerien unter d. Azoderivv. d. β-Naphtols 812.
Betti (M.) u. Speroni (C.), Addition v. Aldehydaminbasen an d. Naphtole 1178.
Bevad (J.), Rk. v. Salpetrigsäureestern u. Nitroparaffinen mit Zinkalkylen 724. 942.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Beythien (A.), Thätigkeit d. chem. Untersuchungsamtes v. Dresden 1899. 985.
Biais, Traité d'Analyse chimique qualitative [602].
Bianchi (A.), Best. d. Zuckerarten bei Ggw. v. Dextrin 822.
Biedermann (R.), Jahrbuch, technisch-chem. [71].
Biehringer (J.), Einführung in d. Stöchiometrie [602].
Biginelli (P.), Das arsenikhaltige Gas d. Tapeten 1067. 1100.
Bülmann (E.), Einw. v. Allylalkohol u. Äthylen auf Merkurisalze 170. — Die wasserfreie Akrylsäure 173. — Einw. v. Alkylalkohol auf Kaliumplatochlorid 424. — Darstellung d. Natriumkobaltidnitrits 496.
Bijl (H. C.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Bilbie (J.) u. Drivet (H.), Behandlung v. Calciumcarbid 1042*.
Billows (E.), Krystallform d. Chloroplatinats d. Methyläthyl-α-propionyltetins 28.
Biltz (H.), Oxydation mit Luftsauerstoff 857.
Biltz (H.) u. Kedesdy (E.), Nitrotrijodäthylen u. Dinitrodijodäthylen 428.
Bindewald (H.), siehe: Michaelis (A.).
Birnbaum (K.), Leitfaden der chem. Analyse [1219].
Bischoff (C. A.), Verkettungen 194. 196. 197. 198. 199. — Derivv. d. Brenzkatechins 197.
Bischoff (C. A.), Abramson, Agrozkin u. Minski, Derivv. d. Resorcins u. Orcins 198.
Bischoff (C. A.), Fränkel, Gohs, Preedit u. Wengel, die 3 Natriumnitrophenolate 194.
Bischoff (C. A.), Herr, Jentschmen u. Ssyrotschkin, Derivv. v. gechlorten u. gebrannten Phenolen 196.
Bischoff (C. A.), Olszewski, Stidmann u. Dunin-Salgustowski, Derivv. d. Hydrochinons 199.
Bischoff (H.) u. Wintgen (M.), Konservenfabrikation 1285.
Bittner (K.), siehe: Wegscheider (R.)
v. Bitto (B.), Bodenunterss. im Tokayer Weingebiet 1032.
Bizzell (J. A.), siehe: Fraps (G. S.)
Black (O. F.), siehe: Torrey jr. (J.).
Blackman (W. L.), siehe: Orton (K. J. P.).
Blagden (J. W.), siehe: Hantzsch (A.)
Blair (A. A.), Best. des Kohlenstoffs im Ferrochrom 1291.
Blaise (E. E.), α-α-β-Trimethyl-β-oxyadipinsäure 175. — α, β-Dimethylglutolaktonsäuren 242.
Blake (R. F.), siehe: Letts.
Blanc, siehe: Le Blanc.
Blanc (G.), Einw. v. Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid 765. — Campholytische Säure und Isolauronols. 765. — Siehe: Haller (A.).
Blanchet (A.), Essai sur l'histoire du papier et sa fabrication [1138.].
Blanksma (J. J.), Darst. v. Sulfonderivv. 51.
Blattner (N.) u. Brasseur (J.), Best. d. Perchlorats in d. Alkalinitraten 780. — Best. v. Chlorid, Chlorat u. Perchlorat nebeneinander 820.
Bleier (O.) u. Kohn (L.), Molekulargröfse u. Dampfdichte d. Schwefels 1054.
Bleisch (C.) u. Schweitzer (R.), Vorgänge beim Lüften d. Würze 697.

Digitized by Google

Bloch (M.) u. v. Kostanecki (S.), β-Methylchromon 327.
Blomquist (A. N.), Darst. v. Quecksilberpräparaten 507*.
Blount (B.), Best. v. Kohlenstoff u. Schwefel im Stahl 287.
Bloxam (W. P.), Hydrosulfide, Sulfide u. Polysulfide d. Kaliums u. Natriums 86.
Blücher (H.), Das Wasser [925].
Blum (L.), Best. d. Kalkes neben Eisenoxyd u. Thonerde 144. — Best. d. Eisens in Puddelschlacken 145. — Nährwert d. Heteroalbumose d. Fibrins 735.
Blumenberg jr. (H.), Darst. v. Bleidioxyd 151*.
Blumenfeld (S.) u. Seidel (H.), Die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette 393.
Blumenthal (F.), Hippursäurebest. 447.
Blumstein (J.) u. v. Kostanecki (S.), 2,3-Dioxyflavon 108.
Blumstein (J.), v. Kostanecki (S.) u. Herstein (F.), Resacetophenonmonoäthyläther 109.
Bode (H.), s. Baumert (G.).
Bodenbender (W.), Wismutspat in Gangform 208.
Bodländer (G.), Jahresbericht über die Fortschritte d. Chemie [456]. [608]. [925]. — Jahresbericht [788]. — Löslichkeit der Erdalkalicarbonate in kohlensäurehaltigem W. 934.
Bodroux (F.), zwei Polysulfide d. Bleies u. Kupfers 24. 166. — Ein Quecksilberchlorosulfid 24. 166. — Darst. d. Quecksilberjodids und Quecksilberjodürs 166. 422.
Böhm (W.), Anregen v. Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse 1042*.
Böhringer (C. F.) & Söhne und Messinger (C.), Elektrolytische Behandlg. v. Nichtelektrolyten 151*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. methylierter Harnsäuren 459*. — Darst. v. Derivv. d. (3¹)-Hydroxycaffeïns 604*. — Darst. von Aminophenyltartronsäuren 789*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Alloxan u. Phenolen 795*. — Kondensationsprodd. aus Alloxan mit mehrwertigen Phenolen 1091*. — Darst. von Chromosalzen 1223*.
Boeris (G.), Krystallogr. Unters. neuer organ. Verbb. 26. — Krystallform des Tolans 527. — Krystallformen des Brompernitrosocamphers 574.
Boes (J.) siehe: Stoermer (R.).
Böttcher (O.), Ersatz d. Wasserbäder u. Sandbäder durch Asbestluftbäder 802. — Stickstoffbest. im Salpeter 1161.
Böttger (W.) siehe: Kerb (W.).
Boettinger (C.), Glykolsäure u. Glyoxylsäure 528. — Nachw. von Aldehyd im Gärungsessig 821.
Bogert (M. T.) u. Gotthelf (A. H.), Ketodihydrochinazoline 728.
Bokorny (Th.), Myrosin 915. 984.
Bolm (F.), Die neue Atomgewichtstabelle 80. — Ein einfacher Thermoregulator 514. — Weinanalyse 1166.
Bolton (H. C.), Prüfung v. Mineralien mit organ. Säuren 347.
Bone (W. A.) u. Sprankling (C. H. G.), Alkylsubstituierte Bernsteinsäuren 1200.
Bonjean (E.), Mineralw. d. Parkquelle in Evaux-les-Bains 139. — Mineralw. der Quelle Brault Nr. 3 in Saïl-sous-Couzan 140.
Bonnard (A.) siehe: de Gennes (A.)
Bonneau (R.) siehe: Richaud (A.).
Bonnefoi (J.), Verbb. d. Lithiumbromids mit Ammoniakgas 16.
Borchers (W.), die Elektrochemie auf d. Weltausstellung in Paris [1139].
Bornträger (A.), Kontrolle d. Normallaugen u. -säuren 989.
Bornträger (H.), Infizierte phosphorsaure Salze 283. — Analyse d. Casseler Brauns 294. — Konservieren v. frischen Eiern 277. — Analyse des Phosphorkupfers 690. — Wolframprobe 691. — Analyse d. Guttapercha 881. — Welche Rolle spielt d. Humussäure in d. Natur? 1202. — Darst. von Klebeleim aus Knochenleim 1218.
Borsche (W.), Einw. von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollsgg. 626. — Konst. d. Metapurpursäure 974. — Zus. d. isopurpursauren Salze 1204.
Bose (E.), Elektromotorische Wirksamkeit d. elementaren Gase 833.
Bose (E.) u. Jüttner (F.), Eigenschaften d. Becquerelstrahlen 3.
Bottazzi (P.), Physiol. Chemie für Studierende u. Ärzte [455].
Bottler (M.), Die vegetabilischen Faserstoffe [71].
Bougault (J.), Methoxyhydratropasäure 328. 1017. — Synthese d. Paramethoxyhydratropasäure 476. 1017. — Einw. v. Jod und gelbes Quecksilberoxyd auf Styrol u. Safrol 903. — Oxydation des Anethols u. der analogen Körper 260. 1017. — Kreosotkapsel 1129.
Bouma (J.), die bei der Behandlung des Harnindikans mit Ferrichloridsalzsäure auftretenden rotbraunen Farbstoffe 685.
Bourcet (P.), Jod d. Organismus 588.
Bourcet (P.) siehe: Gley (E.)
Bouret (A.) u. Verbièse (F.), Entschälen vegetabilischer Fasern 230*.
Bourgerel (G. L.), Verbrennung d. Acetylens in einer mit Sauerstoff bereicherten Luft 1008.
Bourgoin (G. E.), siehe Lavolley (J. H).
Bourquelot (E.) u. Hérissey (H.), Die Reservekohlehydrate d. Samen v. Luzerne

Digitized by Google

u. Foenum graecum 200. — Darst. des Gentiopikrins d. Glucosides d. frischen Enzianwurzel 484. — Ggw. v. Saccharose u. Gentianose in d. frischen Gentianawurzel 1264.
Bourquelot (E.) u. Laurent (J.), Albumin d. Sankt-Ignatiusbohne u. der Nux vomica 125. — Natur d. Reservekohlehydrate d. Ignatiusbohne und d. Brechnufs 484. 1025.
Boursault (H.), Recherche des Eaux potables et industrielles [925].
Bouska, (F. W.), siehe: Weems (J. B.).
Bouty (E.), Dielektrische Kohäsion 705. 834. 755.
Bouveault (L.), Rhodinol u. Citronellol 95. — Umwandlung d. Rhodinals in Menthon 95. — Äthyloxalsäureanhydrid 174. — Einw. v. rauchender Salpetersäure auf Camphen 261. — Synthese d. höheren Homologen d. Acetessigesters und des Acetylacetons 317.
Bouveault (L.) u. Wahl (A.), Direkte Nitrierung in der Fettreihe 1099. — Nitroderivv. d. Dimethylakrylsäureäthylesters 1263.
Bowmann (H. L.), Monazit 815.
Boy-Esens (J.), Schwankungen im Fettgehalt d. Milch 587.
v. Brackel, Umwandlung d. untersalpetrigen Säure in Hydrazin 418.
Bradbury (R. H.), Racemismus 3.
Bradley (Ch. S.), Neue Siliciumverbindungen 890.
Bradley (Ch. S.) u. Jacobs (Ch. B.), Darst. v. Bariumoxyd und Bariumsulfid 606*.
Bräutigam (W), Tiliadin 983. 1279.
Bran (F.), siehe: Haber (F.).
Brannt (W. T.), India Rubber, Gutta Percha, Balata [603].
Brasch (R.), Die organischen Salze im menschlichen Organismus [455].
Brasseur (J.), siehe: Blattner (N.).
Braun (F. W.), Verbindungsstück für Gummischläuche 73.
v. Braun (J.), Einw. v. Bromcyan auf tertiäre Amine 44. 950. — Bequeme Darst. aromatischer Sulfoharnstoffe 951. — Darst. phenylierter Guanidine aus Diphenylcyanamid 952. — Berichtigung 1102.
v. Braun (J.) u. Stechele (F.), Allylaceton 36.
Braun (L.), Absorption v. Stickstoff und v. Wasserstoff in wss. Lagg. verschieden dissociierter Stoffe 82.
Brauner (B.), Chemie d. seltenen Erden 524.
Brauns (R.), Krystallisation d. Schwefels aus Schmelzfluís 541.
Brearley (H.), siehe: Ibbotson (F.).
Bredt (T. V.), siehe: Fromm (E.).
Bremer (H.), Fleischextrakt u. Fleischpepton 985.
Brewer (C. E.) siehe: Orndorff (W. R.).
Briem (H.), siehe: Strohmer (F.).
Briggs (J. F.) siehe: Cross (C. F.).
Briggs (W.) u. Stewart (R. W.), Advanced practical Inorganic chemistry [71].
Brizard (L.), Unterss. über d. Nitrosoverbb. d. Rutheniums u. Osmiums 1149.
Brochet (A.), Unmöglichkeit der primären Bildung d. Kaliumchlorats auf elektrolytischem Wege 158. 553. — Gasometrische Methode von Oettel 1052. — Nebenrkk. d. Elektrolyse 1052. — Elektrolyse konzentrierter Lagg. v. Hypochloriten 556. 1052.
Bronnert (E.), Darst. v. in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydcellulose 230*. — Anw. d. Cellulose zur Fabrikation künstl. Seide 749.
Bronnert (E.), Fremory (M.) u. Urban (J.), Darst. v. Kupferoxydammoniak 1224*.
Brown (H. T.) u. Escombe (F.), Statische Diffusion v. Gasen u. Fll. in Beziehung zur Assimilation d. Kohlenstoffs 1172.
Browning (K. C.), Ferrocyanwasserstoffsäure 1151. 1203.
Browning (Ph. E.) u. Hartwell (J. B.), Trennung v. Nickel u. Kobalt 1036. 1292.
Brueder & Co., Herst. eines Ersatzes für Leim aus Stärke 1144*.
Brühl (J. W.), Wasserstoffhyperoxyd 162. — Tautomere Umwandlungen in Lagg. 309.
Brüning (E.), siehe: Tschirch (A.).
Bruhns (W.), Krystallographische Unterss. organ. Körper 760.
Brunck (O.), Die chem. Unters. d. Grubenwetter [71]. — Quantitative Best. d. Ozons 286. — Best. d. Ozons 1213.
Bruner (L.), Chem. Dynamik 257.
Bruner (L.) u. Tolloczko (S.), Geschwindigkeit d. Esterbildg. aus Benzoylchlorid u. aliphatischen Alkoholen 257. — Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 1174.
Bruni (G.), Feste Lagg. u. isomorphe Mischungen 757. — Feste Lagg. 1173.
Bruni (G.) u. Berti (P.), Eigenschaften v. Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel 80. 757. — Verh. der in Ameisensäure gelösten Nitroderivv. 532. 667. 1171.
Bruni (G.) u. Gorni (F.), Feste Lagg. u. isomorphe Mischungen v. Verbb. mit offener Kette 757. — Erscheinungen d. physikal. Gleichgew. in Gemischen isomorpher Substanzen 757.
Bruni (G.) u. Pappadà (N.). Natur u. Eigenschaften v. kolloidalen Lagg. 236.
v. Brunn (W.), Alkoholdämpfe als Desinfektionsmittel 1160.
Brunner (K.), s.: v. Hemmelmayr (F.).
Brunner (O.), siehe: Elbs (K.).

Digitized by Google

Brussoff (S.), Geschwindigkeit d. Bildg. d. Olefine aus d. aliphatischen Jodüren 415.
de Bruyn (B. R.), siehe: Holleman (A. F.).
de Bruyn (C. A. L.), Der physik. Zustand v. in W. unlöslichen Stoffen, die in einem gelatinösen Mittel gebildet sind 888. — Siehe: Van Ekenstein (W. A.).
de Bruyn (C. A. L.) u. Bijl (H. C.), Das Isodialdan v. Würtz 888.
Brykner (W.), siehe: Wagner (G.).
Buck (D. M.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Buckow (W.), siehe: Pschorr (R.).
Buchböck (G.), Einfl. d. Mediums auf d. Reaktionsgeschwindigkeit 516.
Buchner (H.) u. Gruber (M.), Gewinnung v. Hefeneiweifs 829*.
Buddëus (W.), Best. v. Gold u. Silber in Pyriten 1163.
Bueb (J.), Cyanverbb. 702*. — Gewinnung v. Cyanprodd. aus Gasen d. trockenen Destillation 827*.
Bühler (F. A.), Fabrikation d. Essigsäure u. Aceton, sowie Briketts aus Holzkohlen 856.
Bühler (K.), siehe: Schall (C.).
Buell (W. H.), Methyl-α-sulfocyanisovalerianat 584.
Bülow (C.), Aminogruppen substituierter Diamine 850.
Bürgi (J.), Die Fabrikation d. kohlensauren Getränke [71].
Bujard (A.) u. Baier (E.), Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker [455].
Bull (H.), Einw. v. Natriumalkoholat auf Fette 993.
Bullnheimer (F.), Best. v. Wolfram in Erzen 991.
Bunte (H.), Verbrennungsvorgänge bei Gasen 454. — Leistung von Dampfkesseln 695.
Bunte (H.) u. Eitner (P.), Heizwert u. chem. Zus. deutscher Brennstoffe 696.
Burcharts (H.), Einfl. v. Si-Stoffzusatz auf d. Abbinden v. Portlandcement 1039.
Burgess (H. E.), Neue Farbenrk. für Citral 1164. — Siehe Chapman (A. C.)
Burian (R.) u. Schur (H.), Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel 133.
Burow (R.), Laecithgehalt d. Milch 1125.
Burstyn (W.), Brenneraufsatz zum Erhitzen tief hängender Gefäfse 1194.
Busch (A.), Bleichen v. Jute 451.
Busch (M.) u. Weifs (B.), as-Dibenzylhydrazine 958.
Busch (W.), Zus. v. herzegowinischen u. macedonischen Böden 1248.
Busquet (R.), Traité d'Electricité industriellle [603].
Busz (K.), Krystallform der d-Amidovaleriansäuregoldchlorids 1014.
Butkewitsch (W.), Vork. proteolytischer Enzyme in gekeimten Samen und ihre Wrkg. 886.
Byrom (W. A.), siehe: Woods (J. E. T.)
Cameron (Ch. A.), Käufliches Pepsin 279.
Cameron (F. K.), Best. v. Alkalicarbonaten in Ggw. v. Bicarbonaten 212. — Siehe: Krug (W. H.).
Campbell (E. D.), Darst. v. xanthogensaurem Kalium 147.
Campbell (H. F.), siehe: Osborne (Th. B.).
Camus (L.) u. Gley (E.). Fl. d. äufseren Prostata 685. — Fl. der inneren Protesta 685.
Cantacuzène (J.), Veränderungen d. Blutkörperchen durch d. Injektion v. hämolytischem Serum 889.
Carcano (L.), Verh. d. Ehrlich'schen Diazork. zu Morphinderivv. 288.
Carette (H.), Methylnonylaceton 839.
Carles (P.), Baldrian u. Oxydase 640.
Carnevali (A.), Best. d. Härte d. W. 1212.
Carnot u. Goutal, Chem. Konst. d. Stahls 505.
Caro (N.), Unters. v. Calciumcarbid 65.
Carpenter (F. B.), Best. v. Pyrrhotin in Pyriten 1086.
Carpentieri (F.), Nachw. d. Zusatzes freier Schwefels. zum Wein 1216. — Best. d. Trockensubstanz d. Weine 1216.
Carrara (G.) u. Vespignani (G. B.), Hydrolyse d. Salze 660.
Carter (W.) u. Lawrence (W. T.), Oxyphenoxy- u. Phenylenoxyessigsäure 327. — Hydroxyphenoxy- u. Phenylendioxyessigs. 1154. — Deriv. des α-Methyl-β-phenylcyanglutarsäureesters 1238.
Charpentier (H.), Géologie et Mineralogie appl. [1219].
Cassanella (E.), Herst. eines Lackes 1046*
Casse (W. F. E.), Aufbewahren v. Milch 828*.
Cassella (L.) & Co., Färbungen auf Wolle mit Azofarbstoffen v. d. β_1-β_2-Diazonaphtolsulfos. 295* — Erzeugung dunkelblauer Färbungen aus d. Farbstoff d. Patents 103861. 296* — Darst. v. roten Farbstoffen d. Phtaleïnreihe 300* — Darst. v. Trisazofarbstoffen 300*. — Darst. beizenfärbender Azofarbstoffe aus β_2-β_3-α_4-Trioxynaphtalin 303*. — Darst. v. o-Chlor-p-nitranilin 360*. — Darst. v. Indoxylsäureester u. seinen Analogen aus d. entsprechenden alphylierten Amidomalonsäureestern 406*. — Darst. einer Nitroamidonaphtolsulfos. 461*. — Darst. substantiver Trisazofarbstoffe mittels Dichloranilinen 512*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus β_2,β_3-α_4-Trioxynaphtalin 547*. — Darst. einer Nitroamidonaphtolsulfos. 548*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe 610*. —

Digitized by Google

Darst. v. braunen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Polynitroderivv. d. Oxydialphylamine 610*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Nitro-β_1-diazo-β_2-naphtol-β_3-sulfos. 612*. — Darst. d. β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalins 650*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe 653*. — Darst. v. Azoderivv. d. Orthochloroparanitoanilins 698*. — Darst. brauner Baumwollfarbstoffe 700*. — Polyazofarbstoffe 703*. — Darst. v. Azofarbstoffen mit Hilfe d. o-Chlor-p-nitranilins 1142*.

Castendyck (C.) siehe: Friedheim (C.).

Cathelineau u. Hausser, Kadeöl 262.

Caulet (F.), Verflüssigung v. Gasgemischen 465.

Causse (H.), Ggw. d. Cystins u. Tyrosins in verdorbenen Wässern 203.

Cavalier (J.) u. Prost (E.), Phosphorsäureester 762.

Cazeneuve (P.), Cupro- und Merkuroverbb. d. Diphenylcarbazons 192. — Metallverbb. d. Diphenylcarbazons 105. 435. 645. 688. 782. — Diphenylcarbazid als Reagens auf Metallverbb. 688.

Cazeneuve (P.) und Sisley (P.), Die färbenden Eigenschaften d. Diphenylcarbazons 1108.

Chain (M.), siehe: Marckwald (W.).

Chambers (V. J.), u. Frazer (J. C. W.), Gefrierpunktserniedrigung d. W. durch gewisse Säuren und Salze 157.

Chapman (A. C.) u. Burgess (H. E.), Ein erprobter Absorptionsapp. zur Unters. v. ätherischen Ölen 779.

Charabot (E.), Wanderungen und Metamorphosen d. Terpenverbb. in d. Pfefferminze 125. — Einfl. einer wirksamen Vegetation auf d. Bildg. von Thujon u. Thujol 125. — Bildg. v. Terpenverbb. in den Pflanzen 1024. — Bildg. d. Terpenverbindungen in d. Geraniumpflanze 1279.

Charitonenko (P.) siehe: Baudry (A.).

Charon (E.) u. Paix-Séailles (C.), Das Glykolmonojodhydrin 31. — Ein Zersetzungsprod. eines Glycerindijodhydrins 169.

Chatelier siehe: Le Chatelier.

Chattaway (F. D.), Zus. d. Stickstoffjodids 620.

Chattaway (F. D.) u. Orton (K. J. P.), Stickstoffjodid 10. — Orthosubstituierte Stickstoffchloride u. -bromide 44. 469. — Substituierte Stickstoffchloride u. -bromide, die sich v. o- u. p-Acettoluid ableiten 469. — Einw. v. Licht auf Stickstoffjodid 621. — Aniline u. Anilide 851. — Einw. v. alkalischer Hydroxyde v. W. u. Wasserstoffsuperoxyd auf Stickstoffjodid 1055. — Bildg. u. Konst. d. Stickstoffjodids 1056.

Chattaway (F. D.), Orton (K. J. P.) u. Evans (R. C. T.), Stickstoffhaloide, vom Nitroacetanilidderiv. 1236.

Chattaway (F. E.), Orton (K. J. P.) u. Hurtley (W. H.), Stickstoffchloride vom m-Chloraceatanilid derivierend 191. 469.

Chattaway (F. D.) u. Stevens (H. P.), Einw. reduzierender Agensien auf Jodstickstoff 10. — Einw. v. Säuren auf Stickstoffjodid 1056.

Chavastelon, Einw. v. Acetylen auf Kupferchlorür 168. — Krystallinische Verbb. d. Acetylens mit Kupferchlorür u. Chlorkalium 240. — Art u. Weise d. Entstehung d. Verbb. $C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2KCl$ u. $C_2H_2\ [(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$. 312.

Cheetham (T. A.), Elementary Chemistry, practical and theoretical [603].

Chemische Fabrik Althersberg, A. Nieske, Imprägnieren gg. Feuersgefahr 926*.

Chemische Fabrik auf Aktien, Konservierung v. Fleisch 508*. — Anw. d. Halogensubstitutionsprodd. d. Hydrochinons, Brenzcatechins u. Pyrogallols als photographische Entwickler 605*. — Desinfektion mittels Formaldehyds 609*.

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie., Darst. v. Dynamit 232*.

Chemische Fabrik v. Heyden, Akt.-Gesellschaft, Darst. v. chlorhaltigen Derivv. d. Basen d. Pyridinreihe 460*. — Darst. v. Farbstoffen aus β-Naphtochinon 655*. — Darst. v. Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren u. deren Substitutionsprodd. 1000*.

Chemische Fabrik Marienhütte, Aufschließung v. zink- und bariumhaltigen Bleischlacken 606*.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Darst. v. Saccharin 794*. — Darst. substantiver brauner Polyazofarbstoffe 997*.

Chialiva (L.) & Dupont (J.), Herst. eines Fixatifs 798*.

Chikashigé (M.) siehe: Kuhara (M.)

Chlopin (G. W.), 2 App. zur Best. d. Sauerstoffs in Gasgemengen mittels d. Titriermethode 495. — Die organ. Basen d. russischen Erdöls 1100.

Christensen (J. C.), die Siedepunkte v. Gemischen v. Chloral u. W. 1150.

Christensen (O. T.), Manganverbb. 164.

Christomanos (A. C.), Vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen 1145.

Ciamician (G.) u. Silber (P.), Chem. Lichtwrkgg. 1098.

Classen (H.), Anw. d. überhitzten Dampfes in den Rübenzuckerfabriken 1040.

Clarke (F. W.) u. Steiger (G.), Einw. v. Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit u. Pectolith 137.

Classen (A.), Handbuch d. analytischen

Digitized by Google

Chemie [456]. — Überführung d. Holzfaser in Dextrose 607*.
Claude (G.), Extraktion d. Sauerstoffs aus d. Luft durch Lsg. bei niederer Temperatur 660.
Clautriau (G.), La Chimie dans la vie quotidienne [1139].
Clauss siehe: Limpricht (H.).
Clemm (A.), Darst. v. Sulfaten u. Chlor aus Chloriden 1222*.
Clemm (H.), siehe: Curtius (Th.).
Clerc (P. A.), La Chimie du photographe [603].
Cloetta (M.), Resorption v. Eisen im Duodenum 687.
Clowes (F.), u. Coleman (J. B.), Elementary practical chemistry and qualitative Analysis [456].
Coehn (A.) u. Salomon (E.), Trennung v. Kobalt u. Nickel 226*.
Coffignal (L.), Verres et Emaux [603]. — Verres et Emaux au point de vue industriel [603].
Cohen (E.), Thermodynamik d. Normalelemente 307. 803. — Vermeintliche Identität d. roten u. gelben Quecksilberoxyds 365. — Theorie d. Umwandlungselemente dritter Art 411. — Mestabilität d. Westonkadmiumelements u. dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement 802.
Cohen (Ha.) u. (He.), Best. d. flüchtigen Schwefelverbb. in Spiritus Cochleariae 1132.
Cohn (G.), Leukomethylenblau 116. — Tetramethyldiamidodiphenylmethan und ähnliche Substanzen 324. — Salol 487. Darst. v. Salolen 612*. — Darst. v. Acidylderivv. d. Leukothioninfarbstoffe 883*.
Cohn (P.) u. Fischer (A.), Darst. v. Diphenylmethanderivv. aus p- u. o-Aminobenzylanilin 904.
Cohnheim (O.), Chemie d. Eiweifskörper [925].
Cohnheim (O.) u. Krieger (H.), Verh. d. Eiweifskörper zu Alkaloidreagenzien 584.
Colard (J.), siehe: Pirsch (O.).
Coleman (J. B.), siehe: Clowes (F.).
Collet (A.), Jodderivv. des Methylphenylketons 1231.
Collie (J. N.), Dehydracetsäure 318. 625.
Collie (J. N.), u. Steele (B. D.), Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron u. Orcinderivv. d. Diacetylacetons 313. 624. — Perjodide v. substituierten Oxoniumderivv. 767. — Perjodide von Oxoniumderivv. 1244.
Collin (E.), siehe: Villiers (A.).
Collins (H. F.), Metallurgy of Lead and Silver [71].
Colman (J.), siehe: Gabriel (S.).
Columbus, Elektrizitätsgesellschaft, Galvanisches Element 1045*.
Compagnie Internationale, Des Procédés A. Seigle, Erzeugung v. Ölgas 1144*.
Conn (W. T.), siehe: Michael (A.).
Conrad (E.) und v. Motesiczky (E.), Darst. v. Farbstoffen aus Diazoverbb. u. Zuckerarten 546*. — Darstellungen von Zwischenprodukten, welche bei der Farbstoffbildg. aus aromatischen Diazokörpern u. Zuckerarten auftreten 609*.
Conrad (M.), Eine neue Synthese d. α, α-Dimethylglutakonsäure 816.
Conrady (A.), Nachw. v. Salicylsäure bei Ggw. v. Citronensäure 596.
Constam (E. J.) u. Bennett (J. C.), Lonst. d. Hyperborate 1006.
Copony (H.), siehe: Skraup (Z. H.).
de Coppet (L. C.), Temperatur d. Maximums d. Dichte v. wss. Lsgg. v. Chlorammonium u. v. Brom- u. Jodlithium 515.
v. Cordier (V.), Einw. v. Chlor auf metallisches Silber 1006.
Cormack (W.), Best. d. Furfurals 401. 647.
Courtonne (H.), Ferrisalicylat als neuer Indikator für d. Acidimetrie 820.
Cousin (H.), Wrkg. d. Salpetersäure auf Trichlorguajakol 374.
de La Coux (H.), L'Eau dans l'industrie [603].
Cownley (A. J.), siehe: Paul (B. H.).
Cramer (G.), Krystallform d. Phenyl-p-kresylbromessigsäurelaktons 1015.
Crampton (C. A.), Mikroskopische Identifikation d. Butter 1038.
Crane (F. D.), Tellur 9.
Crato (E.), siehe: Jehn (C.).
Crépieux (P.), siehe: Reverdin (F.).
Cribb (C. H.), Einfl. v. Temperatur und Konzentration auf d. Salze im Kesselspeisew. 503.
Crivelli (C.) u. v. Kostanecki (S.), β-Methyl-2-oxychromon 905.
Crofts (J. M.), siehe: Morrell (R. S.).
Crookes (W.), Radioaktivität v. Uranium 864.
Cross (C. F.), siehe: Luck (A.).
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Briggs (J. F.), Einw. v. Caro's Reagens auf Furfuraldehyd 947. 1196.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Heiberg (Th.), Einw. v. Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe 424.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Remington (J. S.), Furfuroide der Pflanzengewebe 125. — Verdauung u. Assimilation von Pentosen u. Furfuroiden 1026.
Crotogino (F.), Oxydationspotentiale 413.
Cuniasse (L.), Analyse von Meeralgen 286.

Digitized by Google

Curie, Atomgeww. des radiuumhaltigen Bariums 661.
Curtiss (R. S.), Einw. v. salpetriger Säure auf Anilidomalonsäureäthylester 174.
Curtius (Th.), Reduktion d. aromatischen Aldazine 668. — Reduktion v. Benzalhydrazin z. Benzylhydrazin 895. — Einw. v. salpetriger Säure auf Benzylhydrazine 896. — Darst. von aromatischen Aldehyden 900. — Hydrazide u. Azide organ. Säuren 1062. 1064. 1066.
Curtius (Th.) u. Clemm (H.), Synthese d. 1,3-Diaminopropans u. 1,6-Diaminohexans 1062.
Curtius (Th.) u. Darapsky (A.), Stickstoffwasserstoff N_3H 15.
Curtius (Th.) u. Haager (E.), Dimethylbenzaldazin 672.
Curtius (Th.) u. Harding (E.), Trimethylbenzaldazin 674.
Curtius (Th.) u. Hesse (A.), Synthese der 1,2,3-Triaminopropans aus Tricarballylsäure 1066.
Curtius (Th.) u. Lublin (A.), Nitrobenzalhydrazine 899.
Curtius (Th.) u. Pfropfe (A.), Methylbenzaldazin 671.
Curtius (Th.) u. Sprenger (G.), Methylbenzylhydrazin 672.
Cushman (A. S.), Isomere Halogenverbb. d. Thalliums 837.
v. Czadek (O.) siehe Kornauth (K.).
Czajkowski (J.), v. Kostanecki (S.) u. Tambor (J.), Synthese d. 1,3,4'-Trioxyflavons 335.
Czaplewski, Wohnungsdesinfektion mit Formaldehyd 642.
Czerny (H.), Fenchon 859.

Dafert (F. W.), Bewertung d. Thomasschlackenmehles 1184.
Dafert (F. W.) u. Reitmair (O.), Bewertung d. Thomasschlackenmehles 1183.
Daiber (A.) siehe: Schall (C.).
Dakin (H. D.), Best. d. Zinks als Phosphat 496.
Dame (W.), Darst. von Portlandcement 507*.
Danneel (H.), Chem. Kinetik und freie Energie 5. — Siehe: Elbs (K.).
Darapsky (A.) siehe: Curtius (Th.).
Darmstädter (F.), Oxydation organ. Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bad 151*. — Oxydation organ. Substanzeu mit Chromsäure 782.
v. Daszewski (A.), Einfl. d. W. und d. Düngung auf d. Zus. d. Asche d. Kartoffelpflanze 1086.
Dawson (H. M.) und Mac Crae (J.), Natur d. Metallammoniakverbb. in wss. Lsg. 1146. — Metallammoniakverbb. 1229.
Dawson (H. M.) u. Williams (P.), Best. v. Umwandlungstemperaturen 757.
Debierne (A.), Das künstl. radioaktive Barium 557.
Decker (H.), Ammoniumverbb. 269. 875. — Leuchten d. N-Äthyl-α-chinons 876. — Konst. d. Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen 1081.
Deichler (Ch.), Darst. v. Additionsprodd. von Anthrachinon, Phenanthrenchinon, sowie deren Derivv. mit Phenolen 360*.
Delacre (M.), Synthese d. Benzols durch Einw. v. Zinkäthyl auf Acetophenon 255. — Schrittweise Synthese d. Benzolrings 255.
Delage (M.), Pyrogallolsulfonss. 674.
Delange (R.), siehe: Moureu (Ch.).
Delépine siehe: Berthelot.
Delépine (M.), Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Zink 527. 810. — Acetale einwertiger Alkohole 1150. — Acetale mehrwertiger Alkohole 1261.
Delezenne (C.), Wirkungsweise d. antileukocytären Sera auf der Koagulation d. Blutes 131.
Delfino (V.) u. Miranda (M.), Best. v. Essigsäure 1038.
Delle (E.), Nachw. von Stärkezucker im Wein 744. — Best. d. Saccharins i. Getränken 744.
Delluc (G.), siehe: Roman (Th.).
Dellmar (A.), Stück- u. Kammgarnfärberei [603].
Demarçay (E.), Die unbekannten in der rohen Samarerde enthaltenen Erden 19. — Das Spektrum d. Radiums 524. — Gadolinium 557. — Spektren von seltenen Erden 661.
Demichel, Genauigkeit aräometrischer Ablesungen u. Berechnung der Dichte v. Bierstammwürzen 355. — Best. der Dichte mit d. Mohr'schen Wage 754.
Denaeyer (A.), Bereitung v. milchhaltigen Kakao- u. Schokoladenpräparaten 1044*.
Derby (J. H.), siehe: Jakson (C. L.).
Derby (O. A.), Entstehung der brasilianischen Diamanten 351. — Monazit 815.
Derennes (E.), Anw. d. Na_2O_2 zur Reinigung v. Brunnen, welche CO_2 enthalten 774.
Derôme (J.), Einw. von Chlorcyan auf Acetondicarbonsäureäthylester 40.
Derrien siehe: Oechsner de Coninck.
Desgrez (A.) u. Balthazard (V.), Regeneration eingeschlossener Luft 685. — Regeneration einer begrenzt. Luftmenge durch Na_2O_2 1283.
Desigis (C.), p-Nitrobenzylsulfonsäure 961.
Deutsche Ammoniakwerke, Gew. von Ammoniak aus Seeschlick 1221*.
Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Röfsler, Darst. nahezu

Digitized by Google

sodafreien Cyannatriums 549*. — Feuerfeste Gegenstände 1220*.
Deutsche Magnalium-Gesellschaft, Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit d. Aluminiums 800*.
Deutsche Vidal-Farbstoffaktiengesellschaft, Darst. eines blauschwarzen substantiven Farbstoffs 299*. — Darst. substantiver schwarzer Farbstoffe 547*. — Darst. substantiver Farbstoffe für Baumwolle 932*. — Darst. eines schwarzen, substantiven Baumwollfarbstoffs 1143*.
Dibdin (W. J.) u. Thudichum (G.), Luftgehalt als Maßstab für die Reinheit v. Abwässern 449.
Didier (G.), siehe: Granger (A.).
Dieckmann (W.), Verh. v. Phenylisocyanat gg. Acetessigester 317. — Acetessigesterkondensation 892.
Diergart (P.), Etymologische Unterss. über d. Namen d. Elemente 416.
Dieterich (K.), Wertbest. d. Harze 1166. — Unterss. v. Wachs 1295.
Diether (J.) u. Merz (M.), Trennung d. Goldes v. Arsen, Antimon, Tellur bei d. Verarbeitung goldhaltiger Erze 799*. 800*.
Dilthey (W.), siehe: Fischer (O.).
Dinglinger (P.), Derivv. d. p-Amidobenzophenons 100.
Ditte (A.), Krystallisation d. Goldes 423.
Ditthorn (F.), siehe: Schulz (F. N.).
Dittrich (M.), Quellen d. Neckarthales in geologisch-chem. Beziehung 740.
Ditz (H.), Ölss. purum und purissimum 222. — Best. d. Metakresols in Kresolgemischen 1165.
Divers (E.) u. Haga (T.), Zers. v. Hydroxyamidosulfaten durch Kupfersulfat 365. 662.
Divers (E.). u. Ogawa (M.), Ammoniumimidosulfit 10.
Divine (R. E.), Best. v. Kohlensäure 742. — Best. v. freiem Alkali in Seifen 1038.
Dobbie (J. J.), siehe Gray: (A.). — Siehe Hartley (W. N.).
Dobroserdow (D.), Scheinbare Zers. d. Nickelsulfats mit 7 Molekülen Krystallw. am Licht 525. — Das Trihydrat des sauren Kadmiumjodids 526.
Doebner (O.), Glyoxylsäure 177. — Phtalidtricarbonsäure u. Phtaliddicarbonsäure 177. — Synthese d. Sorbinsäure 426.
Döhler (E)., Molybdänbest. im Eisen 288.
Döll (E.), Pseudomorphosen aus Brasilien 737.
Doellner (G.), Darst. v. Metallen oder Legierungen 932*.
Dolezalek (F.), Theorie d. Bleiakkumulators 2.
Dommer (F.), Erzeugung photographischer Bilder 1048*.
Donath (E.) u. Ornstein (E.), Isolierung von Berliner-Blau aus gebrauchter Gasreinigungsmasse 801*.
Dony-Hénault (O.), Synthese v. organ. Substanzen auf elektrischem Wege 719.
Dootson (F. W.), Kondensation v. Acetondicarbonsäuremethylester 963. 1231. — Siehe: Sell (W. J.).
Dorenfeldt (L. J.), Vernichtung d. Sulfitzellstoffablaugen 702*.
Dormeyer (C.), Gewinnung der Eiweifsstoffe aus Hefe 607*.
Dorsch (R.), siehe: Jülsen (W.).
Douilhet (Ch.) u. Co., Gewinnung von Borsäure 228*.
Dowzard (E.), Exsikkator 1194.
Drboglaw (A.), Synthese des Trichlormethylstyrylcarbinols 828.
Dreaper (W. P.) u. Tompkins (H. K.), Darst. v. Gewebefasern aus Cellulose als Ersatz für Seide 1043*.
Dreher (C.), Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe 1095*.
Dreyer (W.), siehe: Dunbar.
Dreyfus (C.), siehe: Fichter (F.).
Drieſsen Mareeuw, siehe: Van den Drieſsen Mareeuw.
Drivat (H.), siehe: Bilbie (J.)
Drugman (J.) u. Ramsay (W.), Spez. Gew. d. Halogene, d. Sauerstoffs u. des Stickstoffs 1145; Gew. der Halogene, des O und N beim Kp. 1227.
Duchacek (F.), siehe: Stoklasa (J.).
Duclaux (E.), Physiologie d. Hefe 54.
Ducru (O.), Die ammoniakalischen Kobaltarseniate 1097. — Die ammoniakalischen Nickelarseniate 1147.
Duden (P.), Synthetische Basen d. Terpen- u. Camphergruppe 1017.
Duden (P.), Macintyre (A. C.) und Robertson (J.), Camphenamin u. β-Isocampher 1020.
Duden (P.), Treff (W.) u. Heynsius (D.), Pyrrolverbb. d. Camphergruppe 1017.
Düll (E.), Wiederholungs- u. Uebungsmaterial für d. Unterricht in Chemie u. Mineralogie [456].
Dünkelsbühler (J.), Hydrinden 1112.
Dünnenberger (E.), siehe: Hartwich (C.).
Dufau (E.), Krystallisiertes Monocalciumaluminat 890.
Dufet (H.), Cäruleït 1287.
Duff (W. A.), siehe: Morgan (J. L. R.).
Dufour, Widerstandsfähigkeit der geschmolzenen Kieselsäure gg. plötzliche Temperaturschwankungen 238.
Duhem (P.), Die dauernden Änderungen u. d. Thermodynamik 517. 834.
Dumas (L.), Legierungen v. Eisen u. Nickel 20.
Dumesnil (E.), Qualitativer Nachw. v. Ba, Sr u. Ca 145.

Digitized by Google

Dunbar, Oxydationsverf. zur Reinigung v. Abwässern 59.
Dunbar u. Dreyer (W.), Verh. d. Milchbakterien im Milchthermophor 730.
Dunbar u. Zirn (G.), Reinigung städtischer Abwässer 203.
Dunin-Salgustowski, siehe: Bischoff (C. A.).
Dunstan (W. R.) u. Goulding (E.), Methazonsäure u. Bildg. v. Isoxazolen 1195.
Dupont (J.), siehe: Chialiva (L.).
Dupouy (R.), Arsentrijodid 836.
Dustin (G. K.), n-Phenyl-α-μ-diketo-β-methyltetrahydrothiazol 584. — Methyl-α-sulfocyanpropionat 584. — Siehe: Wheeler (H. L.).

Ebert (H.), Theorie d. Elektromagnetismus [1139].
Ebert (H.) u. Hoffmann (B.), Verss. mit fl. Luft 158. — Phosphoreszens d. Phosphorpentoxyds 364.
Eckles (C. H.), Fettbest. in d. Sahne 1165.
Edeleanu (L.) u. Filiti (G. A.), Rumänisches Petroleum 139.
Edinger (A.), siehe: Treupel (G.).
Edinger (A.) u. Goldberg (P.), Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 1101. — Bromierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 1102.
Edinger (A.) u. Schumacher (A.), Jodiertes Chinolin, Isochinolin u. o-Toluchinolin 1119.
Edler, Wrkg. v. Nitragin u. Impferde auf Lupinen 282.
Edwards (J. G.), Chemistry; an exact Mechanical Philosophy [456].
Efrém (O.), siehe: Klaudy (J.).
Egidi (U.), siehe: Montemartini (C.).
Ehrenfeld (R.), siehe: Habermann (J.).
Ehrmann (C.) u. Kornauth (K.), Neuere Nährpräparate 1284.
Eichelbaum (G.), Darst. v. Albumosen 229*.
Eichwede (H.), siehe: Thiele (J.).
Einhorn (A.), Neue Arzneimittel 184. 244. — Darst. v. Glykokollderivv. aromatischer Amido- u. Amidooxycarbonsäuren 303*.
Einhorn (A.) u. Hütz (H.), Einw. v. Natrium u. Amylalkohol auf Amidooxybenzoësäureester 188.
Einhorn (A.) u. Oppenheimer (M.), Glykokollverbb. d. Ester aromatischer Amido- u. Amidooxysäuren 244.
Einhorn (A.) u. Pfyl (B.), Aromatische Oxyamidoester 185. — Reduktionsprodd. acylierter Oxynitrobenzoësäureester 187.
Eisemann, siehe: Zühl.
Eitner (P.), siehe: Bunte (H.).
Ekenstein, siehe: Van Ekenstein.
Elbers (A. D.), Herst. u. Verw. v. schwefelfreier, mineralischer Wolle 218.
Elbs (K.), Verfolgung elektrolytischer Reduktionsprozesse durch Messung d. entweichenden Wasserstoffs 756. — Elektrochem. Reduktion aromatischer Mononitrokörper 849. — Verh. d. Manganosalze an der Anode 1225. — Elektrolyse eisenhaltiger verd. Schwefelsäure 1225.
Elbs (K.) u. Brunner (O.), Elektrolytische Oxydation fetter Alkohole 240.
Elbs (K.), Küster (F. W.) u. Danneel (H.), Jahrbuch d. Elektrochemie [925].
Electric Reduction Co. Lim., Gewinnung v. Phosphor aus Phosphaten u. anderem phosphorhaltigen Material 792*.
Elektrizitäts-Akt.-Ges., Herst. von Preßlingen od. Würfeln aus Carbid 1043*.
Ellinger (A.), Konst. d. Ornithins u. Lysins 124.
Elschner (C.), Verwertung d. Fluorgase d. Superphosphatfabrikation 823.
Elter (G.), Vork. v. Euphotid in d. Nähe v. Spezia 987.
Emery (A. L.), Bodenhumus 148.
Emmerich (W.), siehe: Wohl (A.).
Emmerling (A.), Eiweißbildg. in d. Pflanze 485.
Emmerling (O.), Spaltpilzgärungen 1080.
Engler (A.), Antidiazonaphtalinsalze u. Naphtylnitrosamin 481.
Engler (A.) u. Hantzsch (A.), Diazoniumhydrate u. Diazohydrate 469.
Englisch (E.), Der zeitliche Verlauf der durch d. Licht verursachten Veränderungen d. Bromgelatine 155.
Ephraim (J.), Die Industrie d. Phosphorzündhölzer 1042.
Epstein (S.), Unterss. über Milchsäuregärung 491. — Gärapp. zur Prüfung d. Milch 1161.
Erben (F.), Zus. menschlichen Chylusfettes 918.
Erdmann (E.), Darst. v. Isotosäure 506*. — Geruchssinn u. d. wichtigsten Riechstoffe 766. 1022.
Erdmann (E. u. H.), Neroliöl 442. — Darst. eines Riechstoffes: Anthranilsäuremethylester 461*. — Darst. v. Anthranilsäuremethylester 831*.
Erlenmeyer jr. (E.), Einw. v. Benzylcyanid auf Zimmtsäureester 377. — α-Amidosäuren 441. — Analogie v. O, N u. C in analoger Bindung 1060. — Umw. d. Phenyloxakrylsäure in Phenylbrenztraubensäure 1238.
Erlenmeyer jr. (E.), Früstück, Einw. v. Phenylhydrazin u. Hydroxylamin auf d. Phenylcyanbrenztraubensäureester 965.
Ernst (O.) u. Philips (A.), Reinigungsmasse für Acetylen 229*.

Digitized by Google

Ernyei (E.), Tellurwasserstoff 1255.
Errera (G.), Einw. v. Äthoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid 1200. — Kondensation d. Cyanacetamids mit Chloroform 1201.
Errera (G.) u. Perciabosco (F.), Wrkg. d. Halogene auf Natriumcyanessigester 1202.
Escales (R.), Darst. v. metallischem Silber aus Halogensilber 1095*.
Escombe (F.), siehe: Brown (A. T.).
Estcourt (C.), Butterproben aus verschiedenen Ländern 70.
Étard (A.), Unters. über d. Hydrolyse d. fibrillären Bindegewebes 131.
Ettlinger (J.), siehe: Fosse (R.).
Euler (W.), Best. d. Zinks als Sulfat 742.
Evans (R. C. T.), siehe: Chattaway (F. D.).
Ewers (E.), siehe: Troeger (J.).
Eycken (R.), Leroy (Ch.) u. Moritz (R.), Elektrodensystem 1090*.
Eynon (L.), siehe: Meldola (R.).

Faber (H.), Zus. dänischer Butter 746.
Fabinyi (R.), Darst. v. Farbstoffen aus Salicylaldehyd und Ketonverbb. 301*. — Darst. eines neuen Seidenfarbstoffs 302*.
Fabris (G.), Künstliche Terpentine 595. — Analysen von Teer 5[illegible]
Fahrenholtz (F.), siehe: v. Seelhorst (C.).
Faktor (F.), Einw. v. Natriumthiosulfat auf Eisenoxydul- u. Eisenoxydsalze 20. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Wismutsalze 67. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Bleisalze 239. — Einwirkung d. Natriumthiosulfats auf Metallsalze 594.
Faltin (A.), siehe: Kosutány (Th.).
Fanto (R.), Leguminosenbrot 985.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co., Amidogruppe in Derivv. d. α-Naphtylamins durch d. Hydroxylgruppe zu ersetzen 359*. — Darst. einer Monosulfosäure d. Monacet-α_1-α_2-naphtylendiamins 458*. — Darst. v. Farbstoffen aus den Halogenderivv. d. Diamioanthrachinone 509*. — Darst. v. blauen Farbstoffen aus den Halogenderivv. der Diamidoanthrachinone 510*. — Darst. von Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren 546*. — Darst. v. blauen Baumwollfarbstoffen 552*. — Darst. v. Diacetylindoxyl und Derivv. 615*. — Darst. blauer Baumwollfarbstoffe 616*. — Darst. v. m-Amido-p-oxybenzoësäureestern 650*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe 651*. — Darst. eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs 653*. — Darst. von Monoacetylindoxyl 653*. — Darst. eines blauen Baumwollfarbstoffs 656*. — Darst. v. violetten Baumwollfarbstoffen 656*. — Blauer Baumwollfarbstoff 704*. — Darst. v. Isatosäure 794*. — Darst. v. Carboxyalkylanthranilsäuren 794*. — Darst. v. Halogenmethylderivv. aromatischer Oxycarbonsäuren, sowie ihrer Äther und Ester 795*. — Darst. v. Oxymethyl- u. Alkoxymethylderivv. aromatischer Oxycarbonsäuren 796*. — Darst. v. Chinonimiden d. Anthracenreihe 831*. Darst. v. α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure 832*. — Darst. v. Amidophenylglycinsulfosäuren u. deren Homologen 832*. — Darst. v. Kondensationsprodd. d. Halogenchinizarine mit aromatischen Aminen 884*. — Darstellung v. Halogenmethylderivv. aromatischer Oxyaldehyde 928*. — Darst. chlorhaltiger Derivv. v. Pyrazolonabkömmlingen 930*. — Darst. v. blauen Farbstoffen d. Anthracenreihe 930*. — Darst. von gelben bis braunen Farbstoffen d. Akridinreihe 931*. — Darst. brauner Beizenfarbstoffe aus Rufigallussäure 931*. — Darst. v. Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole 997*. — Darst. v. β-Dinaphtylamin 1093*. — Halogenderivv. d. α-Amidoanthrachinons 1093*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen ausDioxydinaphtylamindisulfosäure1094*. — Darst. von stickstoffhaltigen, alkaliechten Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon 1094*. — Darst. benzylierter Farbstoffe d. Anthracenreihe 1190*.
Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel & Co., Darst. eines braunen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin 298*. — Darst. eines schwarzen Beizenfarbstoffs aus β-Oxynaphtoësäure 303*. — Darst. eines braunen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin 612*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin 699*.
Farbwerk Mühlheim, Schwarzer Baumwollfarbstoff 704*. — Darst. violetter bis roter Disazofarbstoffe 997*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. v. Schwefelsäureanhydrid 227*. — Darst. eines schwefelhaltigen, blauen Farbstoffs 296*. — Darst. eines blauschwarzen Baumwollfarbstoffs 297*. — Darst. v. basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen 298*. — Darst. v. Farbstoffen d. Diphenylnaphtylmethanreihe 300*. — Darst. eines rotbraunen Schwefelfarbstoffs 301*. — Nitrobenzylanilinsulfosäuren u. ihre Homologen 408*. — Darst. v. Oxybenzylanilin u. Homologen 457*. — Darst. v. Oximen aromatischer Nitrokörper 458*. — Darst. aromatischer Aldehyde 460*. — Darst. v. schwarzen Monoazofarbstoffen aus acetylierten Amido-

Digitized by Google

naphtoldisulfosäuren 547*. — Darst. v. Triphenylmethanderivv. 548*. — Abscheidung des bei der Darst. d. Naphtazarins entstehenden Zwischenprod. 610*. Darst. v. Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren 611*. — Darst. v. Derivv. d. 1,8- u. 1,5-Dinitroanthrachinons 831*. — Darst. v. Säurefarbstoffen d. Diphenylnaphtylmethanreihe 609*. — Darst. v. Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen 612*. — Darst. v. 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon 613*. — Darst. von Indoxylmethylketon 614*. — Darst. von p-Oxy-p¹-amido-o¹-oxydiphenylamin 650*. — Darst. v. neutralen Estern d. Phenylglycin-o-carbonsäure 650*. — Darst. v. Monoazofarbstoffen 698*. — Darst. eines schwefelhaltigen blauen Baumwollfarbstoffs aus p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin. o_1-carbonsäure 699*. — Darst. v. Dinitroanthraflavinsäure 700*. — Darst. v. di-p-substituierten Diphenylaminderivv. mit freien o-Stellungen 701*. — Alkylierung von Basen 701*. — Azofarbstoffe aus p-Diabenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin 751*. — Darst. eines schwefelhaltigen schwarzen Farbstoffs 796*. — Darst. eines blauen, schwefelhaltigen Farbstoffs 931*. — Darst. eines graublauen Baumwollfarbstoffs 999*. — Darst. eines ungebeizte Baumwolle direkt färbenden blauvioletten Farbstoffs 999*. — Darst. blauvioletter Säurefarbstoffe der o-Tolyldiphenylmethanreihe 1190*. — Überführung der Rhodole in seifeechte Farbstoffe 1191*. — Darst. rhodaminähnlicher Farbstoffe 1251*.

Farmer (J. B), Einfl. des Trocknens von Albumin auf seine Koagulierbarkeit 124.

Farnsteiner (K.), Trennung d. Ölsäure v. anderen ungesättigten Säuren 694.

Farr (E. H.) u. Wright (R.), Best. von Strychnin 545.

Farrington (E. H.), Best. v. Fett in gesüßter kondensierter Milch 881.

Farup (P.), Best. v. Quecksilber im Harn 213.

Favrel (G.), Einw. der durch Säureradikale substituierten Cyanessigsäureester auf d. Diazobenzolchlorid u. auf d. Tetrazodiphenylchlorid 532.

Faymonville (A.), Die Purpurfärberei d. verschiedenen Kulturvölker d. klassischen Altertums [925].

Fayolle (M.), Reinigen von Zuckersäften 1250*.

Fehlhaber (F.), siehe: Rügheimer (L.).

Feist (F.), Hydrazone u. Osazone aus p-Nitrophenylhydrazin 533. — Ursprung und gegenseitige Beziehungen d. Strophantusglucoside 535. — Strophantin u. Strophantidin 535. — Spaltzucker des Strophantins 537.

Felli (E.), Oxydationsvermögen d. Chlorate 753.

Fenderl (E.), Hauptmomente d. Acetylen- u. Carbidindustrie [925].

Fenton (H. J. H.), Abbau d. Glykolaldehyds 312.

v. Fenyvessy (B.), Schicksal einiger isomeren Oxychinoline im Tierkörper 1180.

Férée, siehe: Guntz.

Fernandez-Krug (P.), siehe: Schroeder (G.).

Fernau (A.), Tabelle zur Ermittelung der den gewogenen Milligrammen Kupferoxyd entsprechenden Kupfermenge 148.

Fernbach (A.) und Hubert (L.), Das proteolytische Enzym d. Malzes 391. — Einfl. d. Phosphate auf d. proteolytische Enzym des Malzes 586.

Ferreira da Silva (J.), Nachw. d. Salicylsäure im Wein 645. 1164.

Ferro (A. A.), Krystallform d. Methylendiantipyrinchlorhydrats 27. — Krystallform d. Tetracetylhydrazids 27. — Krystallform einiger Derivate des Imidotriazolins 27.

Ferruccio (B.), siehe: Teyxeira (G.).

Fertig (F.), siehe: Wolff (L.).

Fest (A.), siehe: Baumert (G.).

Feuerstein (W.), siehe: Noelting (E.).

Fichter (F.) u. Dreyfus (C.). Verhalten zweibasischer β-Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge 37.

Filippi (E.) u. Motolese (F.), Ausscheidung d. Formaldehyds 588.

Filiti (G. A.), siehe: Edeleanu (L.).

Filsinger (F.), Rohfasergehalt der geschälten Rohkakaos 394.

Findlay (A.), Fraktionierte Fällung v. Neutralsalzen 618.

Fischer (A.), siehe: Cohn (P.).

Fischer (A.) u. Winter (B.), Einw. v. Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol 31.

Fischer (E.), Aromatische Derivate d. Harnsäre 182. — Darst. einer 3-Methylharnsäure 613*. — Spaltung racemischer Aminsäuren 843. — Eröffnungsfeier 887. — Berichtigung 952. — Eröffnungsfeier des I. chem. Inst. Berlin [1219].

Fischer (E.) u. v. Loeben (W.), Das 9-Phenylpurin 855.

Fischer (E.) u. Mouneyrat (A.), Spaltung racemischer Aminosäuren 844.

Fischer (E.) u. Ruff (O.), Verwandlung d. Gulonsäure in Xylose u. Galaktose 429.

Fischer (E.) u. Windaus (A.), Bildg. quaternärer Ammoniumverbb. bei d. gebromten Homologen d. Anilins 328.

Fischer (F.), R. v. Wagner's Jahresbericht [72]. — Reinigung von W. und anderen Fll. 1004*. — Handbuch d. chem. Technologie [1139].

Fischer (O.) u. Hepp (E.), Safranine u.

Digitized by Google

Rosinduline 118. — Abbau d. Induline d. Amidoazobenzolschmelze 122.
Fischer (O.), Hepp (E.) und Dilthey (W.), Rosinden-, i-Rosinden- u. Naphtindenchloride 120.
Fischer (O.), Hepp (E.) und Gutbier (A.), Isorosindonoxim 119.
Fischer (O.), Hepp (E.) u. Linnemann (F.), Aposafranon 118. — ms-o-Tolylisorisinden 119.
Fischer (H.), siehe: Miller (E. H.).
Fittica (F.), Umwandlung v. Phosphor in Arsen 13. 1146. — Umwandlung von Phosphor in Arsen u. Antimon 363. — Umwandlungen von Phosphor in Antimon 1256.
Flatow (L.), siehe: Liebermann (C.).
Flügge (A.), Nahrungsmittel aus d. Samen d. Roßkastanie 1096*.
Foerster (F.) u. Sonneborn (H.), Anodische Sauerstoffentwickelung bei der Elektrolyse v. Alkalichloridlsgg. 288.
Förster (M. O.) und Hart-Smith (J.), Trennung v. Neobornylamin u. Bornylamin 967.
Fonzes-Diacon, Darst. einiger Aluminiumverbb. 19. — Zinkselenid u. sein Dimorphismus 21. — Ein krystallinisches Manganselenid u. ein Oxyselenid 165. — Eisenselenide 239. 1230. — Nickelselenide 939. — Bleiselenide u. -chloroselenide 1006. — Kobaltselenide 1147.
Foote (H. W.), Physikalisch-chem. Beziehungen zwischen Aragonit u. Calcit 209.
Forchheimer (J.), Elektromagnetische Drehung d. Polarisationsebene in Salz- u. Säurelsgg. 306.
de Forcrand, Ein Lithiumperoxyd 17. — Die Calciumperoxydhydrate 17. — Calciumdioxyd 18. — Dihydroxylate 78. — Lösungswärme d. Wasserstoffsuperoxyds 160. — Acidität d. Alkohole 241. — Verss. einer allgemeinen Theorie der Acidität 311.
Ford (W. E.), siehe: Penfield (L. L.).
Formánek (E.), Einw. v. Chloroform u. Chloralhydrat auf d. Blutfarbstoff 128. — Giftigkeit d. Ausatmungsluft 783.
Formánek (J.), Nachw. d. Metallsalze mittels d. Absorptionsspektralanalyse 741. — Farbstoff d. roten Rübe u. sein Absorptionsspektrum 1279. — Siehe: Pröscher (F.).
Formarchio (G.), siehe: Grassi (G.).
Formenti (C.), Erstarrung v. Aceton 811.
Forster (M. O.) und Hart-Smith (J.), Trennung v. Neobornylamin u. Bornylamin 1240.
Fortey (E. C.), siehe: Young (S.).
Fosse (R.), Phenolacetale 247.
Fosse (R.) u. Ettlinger (J.), Einw. v. Äthylidenchlorid auf d. Kresole u. Resorcin 248.
Fränkel, siehe: Bischoff (C. A.).
Fraenkel (A.), Unters. v. Zinkstaub 899. — Ursache d. raschen Zers. eines Filztuches 451.
Fränkel (K.), Dihydroisoindol (o-Xylylenimin) 1112.
Francis (F. E.), Isomere Dibenzylketone, Benzalaniline u. Desoxybenzoylbenzalaniline 971. — Isomere Dibenzylketone etc. 1241.
Frank (A.), Darst. v. Kohlenstoff aus Acetylen od. Carbiden 827*. — Darst. von Cyaniden 1222*.
Frank (F.), Benzin u. Benzol 226.
Frank (G.), Desinfizieren tierischer Haare 932*. — Desinfizieren tierischer Haare mittels d. Dämpfe d. Spiritusvorlaufs 1002*.
Frankforter (G. B.), Unters. v. Astragalus caryocarpus 484.
Franklin (E. C.) u. Kraus (Ch. A.), Leitfähigkeit v. Ammoniaklsgg. 553.
Fraps (G. S.), Vork. v. Indikatoren in d. Natur 878. — Verdaulichkeit einiger nicht stickstoffhaltiger Bestandteile gewisser Futtermittel 777. — Reinigung d. Phloroglucins 858.
Fraps (G. S.) u. Bizzell (J. A.), Best. d. Proteïnstickstoffs in vegetabilischen Stoffen 1290.
Frazer (J. C. W.), s.: Chambers (V. J.).
Freitag (H.), Die magnetische Susceptibilität organ. Substanzen d. aromatischen Reihe 156.
Fremory (M.), siehe: Bronnert (E.).
Fremery (M.) u. Urban (J.), Vorbereitung d. Cellulose zwecks direkter Auflsg. 550*.
French (W.), Einfl. v. fein zerteiltem Platin auf d. Vereinigung v. Wasserstoff u. Sauerstoff 162.
Frerichs (G.), Best. d. Jodoforms in Verbandstoffen 785.
Frerichs (G.) u. Beckurts (H.), Rhodanessigsäuren 182. — Einw. v. Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide 1270.
Frerichs (H. u. G.), Pepsin 782.
Fresenius (C. R.), Anleitung zur quantitativen chem. Analyse [1139].
Fresenius (H.), Unters. d. Kiedricher Sprudels 820.
Fresenius (L.), siehe: Wallach (O.).
Fresenius (W.), Abegg-Hers'scher systematischer Gang zur Erkennung u. Trennung d. SS. 1131.
v. Freudenreich (E.), Galaktose 55. — Reift d. Hartkäse gleichmäßig durch d. ganze Masse 1159. 1282.
Freund (M.) u. Niederhofbein (R.), Darst. v. p-Dinitrostilben 1167*.
Freundlich (J.) u. Rosauer (O.), Reduktion d. Ölsäure zu Stearinsäure mittels nascierenden Wasserstoffs 315.

Digitized by Google

Frič (V.), siehe: Votoček (E.).
Frichot (E.), Sterilisieren u. Bleichen v. Getreide u. Hülsenfrüchten 828*.
Fricke (E.), Zinkhaltige Pflanzen 769.
Friederich (L.), siehe Guye (Ph. A.).
Friedel (J.), Wrkg. d. Druckes auf d. Assimilation d. Chlorophylls 769.
Friedenthal (H.), Genauigkeit v. Messungen d. Gefrierpunktserniedrigung 361. — Permeabilität d. Darmwandung für Substanzen v. hohem Molekulargew. 771.
Friedheim (C.) u. Castendyck (C.), Silicovanadinmolybdate 90.
Friedheim (C.) u. Samelson (M.), Permanganmolybdate 88.
Friedle (A.), Amidoderivate d. Methylphloroglucins 564.
Fries (J. W.), Gleichzeitiges Färben und Streifen v. Textilmaterialien 295*.
Frieser (J. W.), Petrolan 278.
Fromm (E.) u. Bredt (T. V.), Herst. eines hochprozentigen Eiweifsstoffes aus Raps, bezw. Rapskuchen 507*.
Fromme (O.), Filterschichten in Bierfiltern 927*.
Früstück, siehe: Erlenmeyer jr. (E.).
Fuchs (A.), siehe: Pietsch (M.).
Fürer (F. A.), Salzbergbau u. Salinenkunde [1139].
Fürst (L.), Hat Fleischextrakt Nährwert? 1284.
v. Fürth (O.), siehe: Hofmeister (F.).
Fürth (R.) u. Stift (A.), Bakteriose d. Zuckerrübe 854.
Fuller (R. W.), siehe: Jackson (C. L.).
Furquim d'Almeida (L.), De l'exploitation du Caoutchouc au Brésil [603].

Gabriel (S.) u. Colman (J.), Umlagerung d. Phtaliminoketone 902.
Gabutti (E.), Acetat d. Bromals 811.
Gaebler (C.), Best. d. Wismuts 597.
Gaebler (G.), Zus. d. Crurins 1182.
Gahl, siehe: Strasser.
Gailhat (J.), Gasometrische Best. d. Nitrite bei Ggw. v. Nitraten 897.
Gallinek (A.), Darst. schwarzer Farbstoffe auf d. Faser mit substituierten Amidonaphtimidazolen 463*. — Amidomethylnaphtimidazolsulfosäuren 865.
Gans (L.), siehe: Zaloziecki (R.).
Garçon (J.), Histoire de la chimie en France [1139].
Garnier (L.) u. Michel (L.), Einfl. d. Glucose auf d. Best. d. Harnstoffs durch Hypobromit 502.
Garrard (Ch. C.), Zersetzungsspannung geschmolzener u. fester Elektrolyte 1253.
Garrard (C. C.) u. Oppermann (E.), (E.), Hydratation gel. Substanzen 620.
v. Gartzen (P.), siehe: Kühn (B.).
Gary (M.), Verh. hydraulischer Bindemittel im Seewasser 450. — Einw. von Pferdejauche auf Portlandcement 1039. — Veränderungen v. Cement in bezug auf Abbindezeit 1137.
Gascard (A.), Analyse subkutaner Verhärtungen 1031. — Analyse v. Darmsteinen 1031.
Gasparis (A. de), Il sale e le saline [1219].
Gattermann (L.), Die Praxis d. organ. Chemikers [71].
Gaus (W.), Einfl. v. Neutralsalzen auf d. Tension d. Ammoniaks aus wss. Lsg. 1057.
Gautier (A.), Ofen für feste beliebig zu regulierende Temperaturen 1. — Grenzen d. Verbrennbarkeit d. Wasserstoffs u. d. kohlenstoffhaltigen Gase durch rotglühendes Kupferoxyd 15. — Brennbare Gase d. Atmosphäre 205. 393. 732. 921. — Brennbare Gase d. Luft; Luft d. Wälder; Luft d. hohen Berge 393. — Rolle d. Arsens im Organismus 588. — Ursprung d. Wasserstoffs in d. Atmosphäre 1128
Gazzolo (F. H.), siehe: Jackson (C. L.)
Geigy (J. R.) u. Co., Darst. v. Isonitrosoäthenyldiphenylamidin 927*. — Darst. eines Thioamids v. d. Formel $(C_6H_5NH)\cdot(C_6H_5N)C\cdot CS(NH_2)$ 928*. — Darst. v. Isatin 929*. — Isatinanilid 929*. — Steigerung d. Waschechtheit v. Ausfärbungen mit substantiven Baumwollazofarbstoffen 1090*. — Darst. v. Hydrocyancarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid 1140*. — Darst. v. Hydrocyancarbdialphylimiden 1250*. — Erzeugung v. Azofarben auf Baumwolle 1300*.
Geisler (J. F.), Best. v. Fett in versüfster kondensierten Milch 1038.
Gelder, siehe: Van Gelder.
de Gennes (A.) u. Bonard (A.), Vulkanische Gesteine d. Somalischutzgebietes 494.
Gentzsch (A.), Erhöhung d. Schmelzpunktes v. Harzen 294*.
Genvresse (P.), Ein neuer Terpenalkohol, das Pineol u. seine Derivate 331.
v. Georgievics (G.), Die gefärbte Rosanilinbase u. ihre Färbungen 264. 481.
v. Georgievics (G.) u. Springer (L.), Oxydationsprozefs 267. 481.
Georgs (N.), siehe: v. Seelhorst (C.).
Geret (L.), siehe: Hahn (M.).
Gerhardt (C.), siehe: Grimaux (E.).
Gerilowski (D.), Synnatriumsalz d. Diazosulfanilsäure 471.
Gerilowski (D. W.), Syndiazotate aus p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure 895.
Gerin (F.), siehe: Vignon (L.).
Gerlach (H.), Grundlehren der Chemie [456].

Digitized by Google

Gernez (D.), Dämpfe d. Merkurijodids 365.
Gerock, Ferrisalicylat als Indikator für Acidimeterie 1294.
Gerock (J. E.), Nachw. v. Salicylsäure in Ggw. v. Citronensäure 597.
Gesché (L.), Einw. v. Ätzkali auf das Dypnon 256.
Gesellschaft f. chemische Industrie, Baumwollfarbstoffe aus α_1-α_4-Naphtacetol-β_2-β_3-disulfosäure 704*.
Gessard (C.), Die Tyrosinase 31.
Geuns, siehe: Van Geuns.
Geuther (Th.), Modifizierung d. Welman'schen Rk. 879.
Gianoli u. Zappa, Best. des ursprünglichen Titers einer gefärbten Seide 545.
Gibson (H. W.), siehe: Vulte (H. T.).
Giemsa (G.), Verbb. d. Glucuronsäurelaktons 1200.
Giesel (F.), Radioaktives Barium und Polonium 77.
Gigli (T.), Explosion eines Acetylenbehälters 30.
Gilardoni (H.), siehe: Lapicque (L.).
Giorgis (G.) u. Alvisi (U.), Natürl. u. künstl. Puzzolane 216.
Girard (A.), Best. d Goldes in tellur- u. schwefelhaltigen Mineralien 691.
Gladstone (J. H.), Einw. v. Kupferzinklegierungen auf Salpetersäuren 526.
v. Glenck, Kornemann u. Co., Reinigung v. Salzsoole 1223*.
Gley (E.), siehe: Camus (L.).
Gley (E.) u. Bourcet (P.), Ggw. v. Jod im Blut 344.
Glock (G.), Darst. v. Salpetersäure 228*. — Darst. von Methylalkohol u. Formaldehyd 304*. — Darst. v. Äthylalkohol, Acetaldehyd u. Essigsäure 304*.
Gockel (A.), Beziehungen zwischen Polarisation u. Stromdichte in festen u. geschmolzenen Salzen 804.
Godshall (L. D.), Das Probieren von kupferhaltigen Materialien auf Gold u. Silber 992.
Göckel (H.), Kompendiöser Hahn mit Quecksilberdichtung 886. — Kolben zur Kohlenstoffbest. in Eisen u. Stahl 1036.
Goehlich (W.), Eisenbest. in hochprozentigem Ferrum oxydatum saccharatum 1162.
Göttig (Ch.), Reinigen d. Acetylens 229*.
Gohs, siehe: Bischoff (C. A.).
Goldberg (P.), Abkömmlinge d. o-Xylalphtalids 1110.
Goldberg (P.), siehe: Edinger (A.).
Goldberger (P.), Anw. d. reduzierenden Wirkung hydroschwefliger Säure 1014.
Goldie (E. N.), siehe: Salamon (A. G.).
Golding (J.), Zucker als ein Mittel für d. Wachstum v. Pflanzen 128.
Goldschmid (J. E.), Enteisenung von Wassergas durch Oxydation 1047*.
Goldschmidt (H.), Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolyt. Reduktionen 1255.
Goldschmidt (M.), Darst. v. Oxalsäure 549*. — Darst. von Kaliumbicarbonat 1167*.
Goldschmidt (M.), s.: Wislicenus (W.).
Goldschmidt (Th.), Darst. v. Phosphorsäureanhydrid 228*. — Herst. von geschmolzenem, regulinisch. Chrom 1008*.
Goldschmidt (V.), Vanadinit v. Hillsboro 349.
Goldstein (E.), Phosphoreszenz anorgan. chem. Präparate 756.
Gomberg (M.), Darst. v. Triphenylchlormethan 1275. — Triphenylmethyl 1275.
Gonnermann (M.), Homogentisinsäure 984. — Wert d. Melassefuttermittel 1034.
Gooch (F. A.) u. Morris (J. C.), Jodometrische Best. d. Arsensäure 820. 1035.
Gordin u. Prescott, Abscheidung und Best. v. Colchicin 784.
Gordin (H. M.), Alkaloide v. Ceanothus americanus 444. — Wertbest. d. Opiums 599.
Goret (M.), Zus. d. Sameneiweifses d. amerikanischen Bohnenbaums 386.
Gorni (F.), siehe: Bruni (G.).
Goto (M.), Lösung der Harnsäure durch Nukleïnsäure 919.
Gotsch (F.), siehe: Kunckel (F.).
Gotthelf (A. H.), siehe: Bogert (M. T.).
Gottschalk (V. H.), siehe: Allen (E. T.).
Goulding (E.), siehe: Dunstan (W. R.).
Goupil (P.), Tableaux synoptiques pour l'analyse des Engrais [603]. — Tableaux synoptiques pour l'analyse des Vins etc. [603].
Gourevitz (S.), siehe: Gräbe (C.).
Goutal, siehe: Carnot.
Gouy, Wrkg. d. W. auf d. Merkurosulfat 24.
Goyder (G. A.), Sulvanit 814. 1287.
Graebe (C.), Technische Dichlorphtalsäure 438. — Esterbildg. in d. Phtalsäuregruppe 439.
Graebe (C.) und Gourevitz (S.), 3,6-Dichlorphtalsäure 439.
Graebe (C.) u. Hönigsberger (F.), Oxydationsprodd. d. Chrysens 378.
Grälert (K. P.), siehe: Stoermer (R.).
Graetz (L.), Kurzer Abrifs d. Elektrizität [456].
Graham (Th. C.) u. Kellogg (J. H.) u. (W. K.), Gewinnung d. Öls aus Nüssen 229*.
Granger (A.) u. Didier (G.), Nickelarsenid 166.
Grassi (G.) u. Tormarchio (G.), Bis-p-dimethyl-o-carbocinnamyl- und Bisdimethylphtalsäure 763.
Grassi (G.) u. Schiavo-Leni (F.), Einw. v. Methylenchlorhydrin auf d. aromatischen Amine 761.

Digitized by Google

Grassini (R.), Eine neue Farbenrk. d. Alkohols 821. 1293.
Grawinkel (C.) u. Strecker (K.), Hilfsbuch für d. Elektrotechnik [71].
Gray (A.) u. Dobbie (J. J.), Elektrische Eigenschaften und chem. Zus. v. Gas 1137.
Gray (H. Le B.), Methyl-α-sulfocyanisobutyrat 584.
Gregor (G.), Unters. d. Paprika 446.
Gregor (G.), siehe: Neumann-Wender.
Gregor (G.), siehe: Wender (N.)
Greimer (K.), Giftig wirkende Boragineenalkaloide 980.
Griffin (M. L.), Best. v. Schwefeldioxyd mit Jod 64.
Griffiths (A. B.), Farbstoff v. Echinus esculentus 688. — Zus. d. Aschen v. Medizinalpflanzen 638.
Griffon (E.), Assimilation d. Chlorophylls bei d. Zimmerpflanzen 128.
Grignard (V.), Metallorgan. Verbb. d. Magnesiums 33.
Grigorowitsch (P.), Synthese d. α-Methyl-β-p-isopropylphenyläthylenmilchsäure 533.
Grimaux (E.) u. Gerhardt (C.), Charles Gerhardt [925].
Grimbert (L.) u. Legros (G.), Identität d. aerogenen Bacillus d. Milch u. d. Pneumobacillus v. Friedländer 58.
Grimm (A.), Marienbader Rudolfs-Quelle 211.
Griveau, das Chlorobromüren d. Goldes nach Grollet 1217.
Gröger (M.), Kupfercarbonat 87.
Grohs (Ch. F.) u. Steward-Bennigton (J.), Gewinnung v. Stärke u. Zuckersubstansen 1048*.
Grosse-Bohle (H.), siehe: König (J.).
Grofsmann (J.), Darst. v. schwerlöslichen, bezw. unlöslichen Hydrosulfiten 798*. — Indigohydrosulfitküpe 1250*.
Grossmann (S.) u. v. Kostanecki (S.), 4'-Oxyflavon 911.
Grothe (W.), Anilide v. Alkylsulfonessigsäuren 1268. — Einv. v. Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid u. Kaliumrhodanid auf Chloracetylanilide 1269.
Grube (K.), Pathologie d. Coma diabeticum 1030.
Gruber (M.), Einfl. d. W. u. d. Kochsalzes auf d. Stoffwechsel 639.
Gruber (M.), siehe: Buchner (H.).
Grützner (B.), Verunreinigungen in offizinellen Eisenpräparaten 279.
Grusinow (A.), Veränderung in d. Zus. v. fl. Luft beim Verdampfen 410.
Günther u. Thierfelder Frage d. spontanen Milchgerinnung 730.
Guerbet (M.), Santalene u. Santalole 97. 332.
Guérin (G.), Ein charakteristischer Unterschied d. Eieralbumins, d. Serine u. Serumglobuline 1278.
Gueroult (G.), Best. d. Bleies 1163.
Guess (H. A.), Kleberbestandteile v. Weizen u. Mehl 124.
Guiyhard (M.), Das blaue Molibdänoxyd 662. 663.
Guigues (P.), Löslichkeit d. weifsen Scammoniumharzes in Äther 279.
Guillot, Unters. v. Milch 291.
Gulewitsch (W.), Einv. v. Ammoniumcyanid auf Aceton 313. — Chemismus d. vitalen Harnstoffbildg. 1158.
Gulewitsch (W.) u. Amiradzibi (S.) Carnosin 344. 1157.
Gulewitsch (W.) u. Jochelson (A.), Chemismus d. vitalen Harnstoffbildg. 1158.
Guntz u. Férée, Amalgame v. Natrium u. Kalium 520.
Gurwitsch (A.), siehe: Stransky (S.).
Gustavson (G.), Einfl. d. Bromwasserstoffsäure auf d. Reaktionsgeschwindigkeit d. Broms mit Trimethylen 465. — Einv. d. Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen 1069. — Einv. d. Broms auf Trimethylen 1267.
Gutbier (A.), siehe: Fischer (O.).
Guttmann (O.), Schiefs- u. Sprengmittel [71].
Guye (Ph. A.) u. Friderich (L.), Zustandsgleichungen für Fll. 156.
Gyzander (C. R.), Zu Fittica's Umwandlungen 1146.

Haager (E.), siehe: Curtius (Th.).
Haas (M.) u. Oettel (F.), Elektrolytische App. 1091*.
Haber (F.), Autoxydation 758. — Neue Widerstände 1253.
Haber (F.) u. Bran (F.), Autoxydation 936.
Habermann (J.) u. Ehrenfeld (R.), Proteïnstoffe 915.
Haefelin (H.), Ölfiltrierapp. 1193.
Härtl (Ch.), Darst. eines Überzuges für Holz 232*.
Häussermann (C.), Elektrolyse d. Alkalichloridlsgg. 746.
Hafner (B.), Glycyrrhizinbest. im Succus liquiritiae 501. 745.
Hafner (P.) u. Kreissl (W.), Prüfung d. Kreosots 497.
Haga (F.), siehe: Divers (E.).
Hagemann (G. A.), Volumänderungen bei chem. Prozessen d. festen u. fl. Elemente 236.
Hagemann (H. A.), Volumänderungen bei chem. Prozessen d. festen u. fl. Elemente [71].
Hagen (W.), siehe: His d. J. (W.).
Hagenbach, Isopurpurs. 182.

Digitized by Google

Hahn (M.) u. Geret (L.), Hefeendotrypsin 641.
Hall (A. D.), Unters. v. Kreosot 288.
Hall (E. J.), siehe: Miller (E. H.).
Hall (R. W.), Handelsplatin 717.
Haller (A.) u. Blanc (G.), Die β-Phenyl- und β-Benzyl-β-alkyloxy-α-cyanakrylsäureester 173. — Synthese d. α-α-Dimethyl-β-cyantricarballylsäureesters und d. α-α-Dimethyltricarballylsäure 316.
Haller (A.) u. Minguin (J.), Einv. v. Bromwasserstoffsäure auf Rechtsbenzylidencampher 96.
Haller (W.), Verarbeitung von gewonnenem Holzöl 1001*.
Halpaus (Th.), Saturation d. Rübensaftes mit Kohlensäure u. schwefliger Säure 1192*.
Halphen (G.), Nachw. fremder Farbstoffe in Tomatenkonserven 68. — Analyse d. zuckerhaltigen Stoffe 401.
Hamburger (H. J.), Lipolytisches Ferment in der Ascitesflüssigkeit eines Menschen 486.
Hamilton (S. H.), Vork. d. Markasits in d. Raritanformation 351.
Hampe (W.), siehe: Schroeder (G.).
Hanow (H.), Brauwasserunterss. 600.
Hansen (C.), siehe: Henriques (V.).
Hantzsch (A.), Syndiazotate 471. — Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide 472. — Natur d. Diazohaloide 473. — Spaltung d. Diazoniumsalze 952. — Geschichte der Isonitrosokörper 955. — Nomenklatur der Diazoverbb. 957. — Einfl. v. Nichtelektrolyten auf d. Leitvermögen v. Elektrolyten 1253.
Hantzsch (A.), siehe: Engler (A.).
Hantzsch (A.), Oswald u. Blayden (J. W.), Natur d. Diazohaloide 473.
Hantzsch (A.) u. Blagden (J. W.), Rk. v. Diazoniumsalzen mit Cuproverbb. 955.
Hantzsch (A.) u. Kalb (M.), Cotarnincyanid als Pseudosalz 483.
Hanus (J.), Best. d. Aldehyde mittels Hydrazine 692. — Best. d. Vanillins neben Piperonal 1164.
Hanus (J.) u. Stocky (A.), Chem. Einw. d. Schimmelpilze auf d. Butter 922.
Hardin (D.), Bildungsrkk. d. Safranins 637.
Hardin (W. L.), Verflüssigung d. Gase [603].
Harding (E.), siehe: Curtius (Th.)
Hardy (W. B.), Best. der Stabilität v. nicht umkehrbaren Hydrosolen 4. — Mechanismus d. Gelatinierens in umkehrbaren kolloidalen Systemen 234.
Hargreaves (J.), App. zur Ausführung der durch Patent 76 047 geschützten Elektrolyse von Salzlsgg. 794*. — Diaphragmenelektrode 826*.
Harker (G.), Zus. d. Labradors u. Topases 740.
Harkort'sche Bergwerke und Chemische Fabriken, Gewinnung reiner, insbesondere arsenfreier Salzsäure 227*.
Harlay (V.), Das proteolytische Ferment d. keimenden Samen 1083.
Harries (C.), Oxydation v. Oximen ungesättigter Verbb. 366.
Harrison (J. B. P.), siehe: Richmond (H. D.).
Hartley (W. N.) u. Dobbie (J. J.), Die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbb. mit geschlossener Kette 154. 515.
Hartley (W. N.), Dobbie (J. J.) und Paliatseas (Ph. G.), Absorptionsspektren d. o-Oxycarbanils u. seiner Alkylderivv. 155. 515.
Hart-Smith (J.), siehe: Forster (M. O.).
Hartwell (J. B.), s.: Browning (Ph. E.).
Hartwich (C.) u. Dünnenberger (E.), Alcornocorinden 590.
Hafslacher (F.), Darst. v. citratlöslichen Alkalicalciumphosphaten 229*.
Hassack (C.), Künstl. Seiden 226. 357.
Hauke (R.), Myrrha 497. — Radix Naregamiae 1129.
Haupt (F.), siehe: Röhr (C.).
Hauser (O.), siehe: Vanino (L.).
Hauser (O.) u. Vanino (L.), Doppelsalze d. Wismutchlorids 851.
Hauspach (K. G.), Filter mit Siebrohren 882*.
Hausser, siehe: Cathelineau.
Hawliczek (J. L.), Gewinnung v. Aceton 980*.
Haywood (J. K.), Verfälschung u. Analyse arsenhaltiger Insektenvertilgungsmittel 781. 1035.
Hébert (A.), Pflanzensaft 1278.
Hecker (G.), siehe: Kunckell (F.).
Hédon (E.), Agglutination d. Blutkörperchen 587.
Heffter (A.), Embeliasäure 576.
Hehn (V.), Das Salz [1219].
Heiberg (Th.), siehe: Cross (C. F.).
Heim (L.), Bedeutung der Bakteriologie bei d. Lebensmittelkontrolle 1283.
Heine & Co., Gewinnung des Santalols 461*.
Heinemann (A.), Prüfung des Leimes 995.
Heinke (C.), Handbuch d. Elektrotechnik [1139].
Heinrich (G.), Das magnetische Verh. v. Alkoholen 156.
Heise (R.), Best. d. Lichtfärbungen von Kohlenwasserstoffflammen u. elektrischen Glühlampen 749.
Hellsing (G.), Chrysean 265.
Hellström (P.), Wrkg. des animalischen Düngers auf Moorböden 642.

Digitized by Google

Hellwig (K.), Komplexe Silbersalze 715. — Siehe: Abegg (R.).
Helmers (O.), Darst. v. wasserlöslichen Erdalkali- u. Schwermetallsalzen 462*. — Darst. v. wasserlöslichen Erdalkali- u. Schwermetallsalzen v. SS. aus KW-stoffen 996*. — Darst. v. Oxydationsprodd. aus den gemäfs Patent 114393 hergestellten SS. 996*. — Darst. v. Oxydationsprodd. aus den gemäfs Patent 112630 erhaltenen SS. 996*.
Helot (J.), Le Sucre de betterave en France de 1800 à 1900 [925].
v. Hemmelmayr (F.) u. Brunner (K.), Lehrbuch d. Chemie u. Mineralogie [925].
Hemmeter (J. C.), Vork. von proteolytischen u. amylolytischen Fermenten im Inhalt d. menschlichen Kolons 487.
de Hemptinne (A.), Übt der Magnetismus einen Einfl. auf chem. Rkk. aus? 805. 834.
Hemsalech (G. A.). Das Bandenspektrum d. Aluminiums 86.
Henckel-Donnersmarck (G.), Darst. v. Celluloseestern 510*.
Henderson (G. G.) u. Parker (M. A.), Introduction to analytical Chemistry [648].
Henderson (Y.), Hexonbasen 179.
Henke (A.), siehe: Seubert (K.).
Henrich (F.), Negative Natur ungesättigter Atomgruppen 51. — Nitrosoorcin 251.
Henriques (R.) u. Mayer (O.), Best. d. Alkalis in Seifen 593.
Henriques (V) u. Hansen (C.), Fettbildg. im Tierkörper bei intensiver Fettfütterung 778. — Fettresorption 1084.
Henry (L.), Une page de l'histoire de la Chimie générale en Belgique [71]. — Aminoalkohole 1008.
Henze (M.), Die geometrisch-isomeren Dimethyläthylene aus Tiglin- u. Angelikasäure 1259. — Siehe: Talbot (H. P.). — Siehe: Wislicenus (J.).
Henzold (O.), Neue Rk. auf Gelatine u. Hausenblase 744.
Hepburn (G. G.), Erzeugung v. Azofarbstoffen auf der Faser unter Anw. von wolframsauren Salzen 295*.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Hera-Prometheus, Reinigung v. Acetylen 1221*.
Heräus (W. C.), Verb. zwischen Platin od. Platinmetallen u. nicht metallischen Körpern 152*. — Verbesserter Goochtiegel 543. — App. aus Aluminium 599.
v. Hérics-Tóth (E.), siehe: Kosutány (Th.).
Hérissey (H.), Das Reservekohlehydrat d. Samens v. Trifolium repens 342. — Siehe: Bourquelot (E.).
Herold (W.), siehe: Wolff (L.).
Herr, siehe: Bischoff (C. A.).
Herstein (F.), siehe: Blumstein (J.).
Hertkorn (J.), Oxydation d. trocknenden Öle 232*.
Hertz (H.), Licht u. Elektrizität [648].
Herwig (W.) siehe: Kunckell (F.).
Herz (W.), Gleichgewichtserscheinungen bei d. Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden 80. — Aluminate 709. — Siehe: Abegg (R.).
Herzfeld (H.), Beer und Matzdorff, Repetitorium d. Chemie [71].
Herzig (J.), Alkyläther d. Phloroglucine 475.
Herzig (J.) u. Aigner (F.), Monoalkyläther d. Phloroglucins 475.
Herzig (J.) und Pollak (J.), Halogenderivv. d. Phloroglucine 565.
Herzog (J.), siehe: Manchot (W.).
Hesehus (N.), Dielektrizitätskonstanten u. Oberflächenspannungen d. Gemische v. Äther mit Chloroform u. Alkohol mit W. 410.
Hess (H. W.), siehe: White (A. H.).
Hess (W. H.), Best. v. Kalk 742.
Hesse (A.), Ätherisches Jasminblütenöl 98. — Siehe: Curtius (Th.).
Hesse (W.), Verh. pathogener Mikroorganismen in pasteurisierter Milch 735.
v. Heuser (R.), Elektrolyse ohne Elektroden 1052.
Hewitt (J. Th.), Beziehungen zwischen d. Konst. u. d. Fluoreszenz einiger Substanzen 308.
Hewitt (J. Th.) u. Aston (W. G.), Bromierung v. Benzolazophenol 247. 475.
Hewitt (J. Th.) und Perkins (B. W.), Fluoreszierende Substanzen 1241.
Heyn (E.), Theorie der Eisenkohlenstofflegierungen 163. — Eisen u. Wasserstoff 621.
Heynsius (D.), siehe: Duden (P.).
Hibbert (H.), siehe: Mellington (J. P.).
Hibsch (J. E.), Geologie des böhmischen Mittelgebirges 1287.
Hiepe (E.), siehe: Tschirch (A.).
Hilberg (E.), Elektrolytisches Verf. zur Gewinnung v. Metallen 151*.
Hildburgh (W. L.). Ein neues elektrolytisches Element 75. — Siehe: Morgan (J. L. R.).
Hildebrand (O.), s.: Autenrieth (W.).
Hildebrandt (H.), Synthesen im Tierkörper 202.
Hilgard (E. W.), Freie arsenige Säure in Pariser Grün 1085.
Hilger (A.), Farbstoff d. Safrans 576. — Quantitative Best. d. Äpfelsäure 597.
Hill (E. H.), Registriersystem der chem. Litteratur 617.
Hill (H. B.), Nitromalonsäurealdehyd 560.
Hillebrand (W. F.) u. Ransome (F. L.). Carnotit 987.

Digitized by Google

Hillebrand (W. F.) u. Stokes (H. N.), Best. v. Ferrosalzen 1036. — Best. von zweiwertigem Eisen 1292.
Hinds (J. I. D.), Kalk u. Schwefelsäure bei d. photometrischen Methode 144.
Hinrichs (G.), Das wahre Atomgew. d. Bors 238. — Zus. d. Luft in der Vertikalen 707.
Hirsch (H.), Malonesterartige Derivv. d. halogenierten α-Naphtochinone 867.
Hirschel (W.), Vakuumdestillation mit Hempelaufsatz 1193.
Hirzel (H.), Kontinuierliche Destillation v. Erdölen 1047*.
His d. J. (W.) u. Hagen (W.), Nachw. v. Harnsäure u. Purinbasen im Blut 917.
His jun. u. Paul, Verh. u. Rkk. d. Harnsäure u. ihrer Salze in Lagg. 42.
Hittorf (W.), Passivität d. Metalle 659.
Hlawatsch (C.), Ätzverss. an Krystallen v. metallischem Magnesium 18.
Hock (K.), Tannopin 1287.
Hoeber (R.), Hydroxylionen d. Blutes 770.
Höhn (J. B.), Kautschuksurrogate aus Ölen 225.
Hönigsberger (F.), siehe: Graebe (C.).
Hönigswald (R.), Zum Begriff d. exakten Naturwissenschaft [608].
Höpfner (C.), Verarbeitung von Nickelerzen 1217.
Häpke, Gefährliche Bleichmittel 825.
Hof (A. C.), Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben 681. — Topik d. Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben 1025.
Hofbauer (L.), Kann Fett unverseift resorbiert werden? 488.
Hofer (H.), Elektrosynthese v. Diketonen u. Ketonen 1009.
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoff (E.), Direkte Einführung v. Nitrogruppen in d. Seitenkette aromatischer Aminbasen 46. — Anhydrisierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen 47.
Hoffmann (B.), siehe: Ebert (H.).
Hoffmann — La Roche (F.) & Co., Darst. einer krystallisierten Guajakolsulfosäure 459*.
Hofmann (K. A.), Eisenpentacyanverbb. 557. — Siehe: Prandtl (W.).
Hofmann (K. A.) u. Sand (J.), Verbb. v. Äthylen u. Allylalkohol mit Merkurisalzen 941.
Hofmann (K. A.) und Strauss (E.), Radioaktives Blei und seltene Erden 1230.
Hofmann Nachf., Darst. v. Salicylessigsäure 461*.
Hofmeister (F.) u. v. Fürth (O.), Darst. d. Eisenverb. d. blutdrucksteigernden Substanz d. Nebennieren 799*.
Holde (D.) u. Marcusson (J.), Dunkle, pechartige Rückstände d. Destillation v. Erdölen, Fetten u. Fettsäuren 1135.
Holde (D.) u. Stange (M.), Zähigkeitsbest. v. Erdölrückständen auf d. Engler'schen App. 1136.
Holdefleiss, Einfl. d. Gärung auf d. Wert d. Heues 283.
Hollard (A.), La théorie des Ions et l'Elektrolyse [1139].
Hollard (M. A.), Elektrochem. Bezeichnungen 834.
Holleman (A. F.), Freiwillige Zers. d. Thioschwefelsäure 8. — Lehrbuch d. Chemie [456]. — Gleichzeitige Bildg v. isomeren Substitutionsprodd. d. Benzols 847. — Geschichte der Isonitrokörper 1104.
Holleman (A. F.) u. de Bruyn (B. R.), Nitrierung d. Nitrobenzols 48. — Nitrierung d. Chlorbenzols 847.
Holleman (A. F.) u. Lehmkohl, Nitrierung d. m-Chlorbenzoësäure 847.
Holtschmidt (W.), Gewinnung entfärbten Eiweifses aus Blut 1003*.
Hoogewerff (S.) u. Ter Meulen (H.), Indikan 874.
Hopkins (E.), The Oil Chemists' Handbook [925].
Hoppe (P.), Wert d. Melasse als Futtermittel 777.
Horn, siehe: Van Horn.
Horn (D. W.), siehe: Morse (H. N.).
Horsfall (L. H.), siehe: Perkin (A. G.).
Horsin-Déon, Traité théorique et pratique de la fabrication du Sucre de betterave [608].
Hotter (E.), Gehalt v. Pflanzennährstoffen in Äpfel u. Birnen 484.
Houben (J.), Schmelzpunktbest. 409.
Hougardy, Das Albumin aus Ochsenserum 682.
Howe (J. L.), Periodisches System 553.
Howles (F. H.), Thorpe (J. F.) u. Udall (W.), β-Isopropylglutarsäure u. die cis- u. trans-Methylisopropylglutarsäuren 39. 467.
v. Hoyer (E.), Die Verarbeitung d. Faserstoffe [71].
Hubbard (E.), Die Verwertung d. Holzabfälle [71].
Hubert (L.), siehe: Fernbach (A.).
Hudson (E. J.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Hütz (H.), siehe: Einhorn (A.).
Hugershoff (A.) u. König (W. Ch.), Isomere Acetylthioharnstoffe d. Naphtalinreihe 1202. — Verh. d. isomeren Acetylthioharnstoffe 1203.
Hugot (Ch.), Untersäuren über d. Einw. d. Natriumammoniums 835.
Hugounenq (L.), Zus. d. Asche d. menschlichen Fötus 131.
Hulett (G. A.), Destillation v. Amalgamen 87.
Hummel (J. A.), Prüfung v. Brom u.

Digitized by Google

Taylor's offizieller Methode d. Erkennung v. Butter 492.
Huppert, siehe: Schütz (E.).
Hurtley (W. H.), siehe: Chattaway (F. D.).
Huysse (A. C.), Atlas zum Gebrauch bei d. mikrochem. Analyse [1139].
Hyde (H. S. J.), siehe: Sherman (H. C.).

Ibbotson (F.) u. Brearley (H.), Best. d. Phosphors im Stahl 643. — v. Mangan u. Chrom in Wolframlegierungen 1187.
Iggena (G.), siehe: Kerp (W.).
Iglauer (F.), siehe: Willstätter (R.).
Imbert (H.), Best. d. Protokatechusäure 1215.
Immendorf (H.), siehe: Tacke (B.).
Immerwahr (C.), Potentiale v. Kupferelektroden in Lsgg. analytisch wichtiger Kupferniederschläge 410. — Berichtigung 706.
Imhoff (P.), Darst. v. Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse 152*. 449.
Indemans (W. G. A.), Kokosfett in Margarine u. Butter 1134.
Ingle (H. u. H.), Chemistry of Fire and Fire-extinction [71].
Ipsen (C.), Hämatoporphyrinprobe 1217.
Isherwood (P. C. C.), siehe: Armstrong (H. E.).
Ittner (M. H.), Eine Modifikation d. Bunsen'schen Vakuumpumste 885.

Jablonski (S.), siehe: Willgerodt (C.).
Jackson (C. L.) u. Derby (J. H.), Ferrojodid 559.
Jackson (C. L.) u. Fuller (R. W.), Konst. d. Di-p-brombenzylcyanamids 259.
Jackson (C. L.) u. Gazzolo (F. H.), Gefärbte Substanzen, die sich v. Nitroverbb. ableiten 52.
Jacob (P.), Sulfoderivv. d. p-amido-m-oxybenzoësauren Methylesters 878.
Jacobs (Ch. B.), siehe: Bradley (Ch. S.)
Jacobsen (E.), Chem.-technisches Repertorium [456].
Jacobsen (L.), Oversigt over den kvalitative Analyses Elementer [456].
Jacoby (M.), Ferment d. Leber u. Nebenniere 682. — Fermentative Eiweifsspaltung u. Ammoniakbildg. in d. Leber 683.
Jacoby (M.), Leber- u. Blutveränderungen bei Phosphorvergiftungen 683.
Jacoby (R.), siehe: Meyer (R. J.).
Jacquemin (G.), Les Fermentations rationnelles [925].
Jaeckel (B.), siehe: Pschorr (R.).
Jäger (W.) und Lindeck (S.), Das Weston'sche Kadmiumelement 983.
Jahn (H.), Dissociationsgrad u. Dissociationsgleichgew. stark dissociierter Elektrolyte 78. 933.
Jakobi (S.), Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A 357.
Jambon (L.), Pentachlorphenolate 1210. — Siehe: Barral (E.).
v. Janson (A.), Darst. v. Chlorindigo 700*.
Jaubert (G. F.), Produits aromatiques artificiels et naturels [72].
Jaubert (G. J.), La Garance et l'Indigo [603]. — Les Parfums comestibles [603].
Jaubert (G. F.), Regenerierung einer begrenzten Luft durch Na_2O_2 1283.
Jaworski (W.), siehe: Michailenko (J.).
Jean (F.), Best. v. Glycerin in Fetten u. Seifen 293. — Best. d. Milchsäure 692. — Best. d. Gerbsäure, Gallussäure, organischer und mineralischer Säuren in Gerbbrühen 1298.
Jeancard u. Satie, Lavendelöle u. Ursachen d. Schwankungen ihres Estergehalts 261. — Analytische Unters. über Jasminöle 262. — Neroli- u. Petit-grain-Öle 877.
Jehn (C.) u. Crato (E.), Kommentar zum Arzneibuch für d. deutsche Reich [925].
Jensen (H.), Bakterienkrankheiten bei Kartoffeln 1158.
Jensen (O.), Encyme im Käse 1029. 1127.
Jentschmen, siehe: Bischoff (C. A.).
v. Jeremejew (P.), Lasuroligoklas 137.
Jettmar (J.), Handbuch der Chromgerbung [788].
Job (A.), Oxydation d. Kobalt- u. Cersalze in alkalischer Lsg. 86. — Urometer 1212.
Jochelson (A.), siehe: Gulewitsch (W.).
Jochmann (E.), Grundrifs d. Experimentalphysik [648].
Joergensen (G.), Jodometrische Unterss. 211.
Joergensen (S. M.), Konst. d. Platinbasen 166.
Johnson (T. B.), siehe: Wheeler (H. L.).
Jolles (A.), Nachw. v. Quecksilber im Harne 66. — Best. d. Harnsäure 68. — Best. d. Harnstoffs im Harne 149. — Fersan, ein neues eisen- u. phosphor. haltiges Nähr- u. Kräftigungsmittel 278. — Nachw. v. Quecksilber im Harn 288 — Neuartige Filter 409. — Rk. bei d. Ureïden u. Purinbasen 431. — Purinbasen 667. — Fällbarkeit d. Harnsäure durch Chlorbarium 694. — Darst. einer eisenhaltigen Nukleïnverb. aus Blut 829*. — Oxydation d. Hippursäure zu Harnstoff. 1101. — Hippursäure 1264.
Jolles (A.) u. Winkler (F.), Beziehungen d. Harneisens zum Bluteisen 687.
Jones (H. C.), Theory of the electrolytic Dissociation [72].

Digitized by Google

Jones (H. C.) u. Smith (A. W.), Lösungstension v. Zink in Äthylalkohol 8.
Jones (W.), Darst. d. Thymins 487.
de Jong (A. W. K.), Krystallographische u. optische Eigenschaften d. α-Acetamidopropionsäure 811.
Jory (E.), App. zur Darst. v. Arsentribromid 1005.
Jouard, siehe: Berlemont.
Jowett (H. A. D.), Konst. d. Pilocarpins 113. 482. 1122.
Jüptner (H. v.) u. Toldt (F.), Chemisch-kalorische Unterss. über Generatoren [1219].
Jüssen (W.) u. Dorsch (R.), Phosphorsäureaufnahme aus Knochenmehl 1045*.
Jüttner (F.), siehe: Bose (E.).
Jungner (E. W.), Galvanisches Element 705.

Kabrhel (G.), Theorie und Praxis d. Trinkwasserbeurteilung [603].
Kaehler (M.) und Martini, App. zur Vorausbest. d. Rückganges in Superphosphaten 283.
Kaempf (M.), Darst. einer ebonitähnlichen Masse 231*.
Käss, (M.), Sterilisation v. W. durch Jod, Chlor u. Brom 208.
Kafka, (E.) siehe: Marbach (A.).
Kahlbaum (G. W. A.), siehe: Friedrich Wöhler [649].
Kahlenberg (L.), Die elektrolytische Abscheidung v. Metallen aus nichtwss. Lsgg. 755. — Beziehung d. Geschmackes saurer Salze zu ihrem Dissociationsgrade 805.
Kahlenberg (L.) u. Austin (R. M.), Giftwrkg. v. sauren Natriumsalzen auf Lupinus albus 1156.
Kaiser (C.), Galvanisches Element 1142*.
Kaiser (E.), Cerussit v. Rheinbreitbach 208.
Kaiser (W.), Die Technik d. modernen Mikroskops [925].
Kalb (L.) u. Neugschwender (A.), Direkte Farbenphotographie 1096*.
Kalb (M.) siehe: Hantzsch (A.).
Kalle & Co., Anw. d. Indigosalzes im Zeugdruck 295*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus Resorcin 299*. — Darst. v. o-Chlorbenzaldehyd 460*. — Darst. einer Oxycarbonsäure d. Phenyldihydrochinazolins 463*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen unter Anw. v. Amidonaphtoldisulfosäure K u. Pikraminsäure 509*. — Darst. eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs 509*. — Darst. v. Nitrosonaphtoldisulfosäure aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin-β_2-β_6-disulfosäure 511*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure u. Dinitrochlorbenzol 548*. — Darst. v. substantiven Baumwollfarbstoffen aus p-Diamidodiphenylamin - o - monocarbonsäure 552*. — Darst. v. Phenyldihydrochinazolin (Orexin) 615*. — Darst. v. α_3-β_2-β_3-Trioxynaphtalin 700*. — Darst. von Chloralamidooxybenzoësäureestern 791*. — Darst. v. Dimethyläthylcarbinolchloral 1141*. — Darst. v. Dimethyläthylcarbinolchloral 1167*. — Gewinnung v. o-Chloralbenzaldehyd 1168*.
Kasaneszki (F.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Kasanski (A.), Einw. v. Bromwasserstoff auf d. Ricinolsäure 37.
Kassner (G.), Fabrikation v. Sauerstoff 505. — Bildungsweisen d. Bleisuperoxyds 837.
Kastle (J. H.), Wrkg. sehr niedriger Temperaturen auf die Farbe v. Brom- u. Jodverbb. 154.
Kastle (J. H.) u. Beatty (L. O.), Die vermutete Allotropie d. Phosphorpentabromids 159. — Reduktion d. Quecksilberchlorids 662.
Kattein (A.), siehe: Rodewald (H.).
Kauffmann (H.), Das Ringsystem des Benzols 246. — Isomeriezahlen beim Naphtalin 442.
Kaupitz (W.), Weinsäuregehalt in altem Succus Rubi Idaei 279. — Nachw. v. Kirschsaft im Himbeersaft 1189.
Kayser (E.), Intracelluläre Ernährung d. Hefen 1027.
Kayser (H.), Handbuch d. Spektroskopie [1139].
Kebler (L. F.), Goldnatriumchlorid 423.
Kedesdy (E.), siehe: Biltz (H.).
Kegel (E.), siehe: Möhlau (R.).
Kehrmann (F.), Beziehungen zwischen Konst. u. Farbe d. Isomeren d. Ross. indulins 813. — Zusammenhang zwischen Konst. d. Hydrochinone u. deren Tendenz zur Chinonbildg. 1211.
Kehrmann (F.) u. Barche (Gr.), Synthesen von Oxazin- u. Azinderivv. 1244.
Kehrmann (F.) u. Kramer (O.), Isophenosafranin 1246.
Kehrmann (F.) u. Wolff (H.), 7-Acetamino-β-naphtochinon 101. — Das 10. u. 11. Isomere d. Rosindulins 123.
Keller (E.), Selen u. Tellur 143.
Kellner (O.), Peters (H.), Zahn (O.) u. Striegel (A.), Rübenmelassen verschiedener Herkunft 218.
Kellogg (J. H. u. W. K.), siehe: Graham (Th. C.).
Kendrick (A.), Überführungszahl v. Schwefelsäuregemischen 658.
Kenrick (F. B.), siehe: Miller (W. L.).
Keppich (P.), siehe: Lippmann (Ed.).
Kerp (W.) u. Böttger (W.), Amalgame 710.
Kerp (W.), Böttger (W.) u. Iggena (G.), Amalgame d. Erdalkalimetalle 711.

Digitized by Google

Kerp (W.), Böttger (W.) u. Winter (H.), Amalgame d. Alkalimetalle 710.
Kerschbaum (M.), siehe: Tiemann (F.).
Kikina (S.), Nitro- u. Aminoflavinduline 117.
Kiliani (K.), siehe: v. Miller (W.).
Kinch (E.), Regenwasser v. Cirencester 1248.
Kinloch (H. H.), Behandlung schwarzer u. farbiger Druckfarben 295*.
Kippenberger (C.), Best. d. Alkaloide mittels titrierter Jodlsg. 445. — Analytische Chemie d. Alkaloide 289. 500. 745.
Kipping (F. S.), Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten 477. — Siehe: Perkin (W. H.).
Kishner (N.), Einw. v. Silberoxyd auf Bromamine 725.
Kissel (I.), Rk. v. Salpetrigsäureestern mit Alkoholen u. Ketonen 721.
Kissling (R.), Chemie d. Tabaks 127. — Prüfung d. Tafelleimes 408.
Klason (P.), Das ätherische Öl d. Holzes d. Tanne 860.
Klaudy (J.) u. Efrém (O.), Herst. einer Kontaktmasse 791*.
Kleiber (A.), Best. d. Gehalts einiger Pflanzen an Zellwandbestandteilen u. an Cellulose 499.
Klein (F.), Neueinrichtungen für Elektrotechnik [72].
Klein (F.) u. Riecke (E.), Angewandte Mathematik u. Physik [648].
Klein (O.), Veränderungen d. Olivenpreßlinge bei verschiedener Aufbewahrung 284.
Klein (O. H.) und Peckham (S. F.), Cementprüfung 648.
Kleine (G.), Gewinnung v. Aroma aus Spargeln 1003*.
Klemm (W.), siehe: Marckwald (W.).
Klett (A.), Nachw. v. Salicylsäure bei Ggw. v. Citronensäure 545. — Nachw. v. Indikan im Harn 692.
Klimenko (B.), siehe: Tanatar (S.).
Klimont (J.), Brikettpech 787.
Klobb (T.), Synthese d. α-Methyl-β-benzoylpropionsäure 172. — Einw. v. Phenylisocyanat u. Anilin auf γ-Ketonsäuren 191.
Klöcker (A.), Die Gärungsorganismen in d. Theorie u. Praxis d. Alkoholgärungsgewerbe [925].
Klönne (A.), Verbesserung d. Leuchtkraft d. Kohlengases u. Erhöhung d. Gasausbeute 507*.
Knab (Ch.), Veredelung d. Jutefaser 1043*.
Knett (J.), Partielle Perimorphose am Calcit 542.
v. Knieriem (W.), Roggen als Kraftfuttermittel 394. — Saatwicken als Kraftfuttermittel 396.
Knoevenagel (E.), Thiele's Theorie d. Partialvalenzen im Lichte d. Stereochemie 236.
Knoll & Co., Darst. v. Salzen einer phosphor- u. stickstoffhaltigen, organ. Säure aus Casein 1002*.
Knoop (C. H.), Krystallisation v. Zuckerfüllmassen in Bewegung 230*.
Knorr (E.), siehe: Koenigs (W.).
v. Knorre (G.), Best. d. Cers 398. — Metaphosphate 519.
Kobert, Derivv. d. Blutfarbstoffs 201.
Kobert (R.), Interessante Harne 919.
Kobrak (E.), Milchthermophor 1288.
Kochen u. Beeck, Darst. eines Beizpulvers 509*.
Kölle (M.), Invertin 390.
Koenig (G.A.), Gasentwickelungsapp. 1049.
Koenig (J.), Grosse-Bohle (H.) und Romberg (H.), Selbstreinigung d. Flüsse 275.
König (W. Ch.), siehe: Hugershoff (A.).
Koenigs (W.) u. Knorr (E.), Derivv. d. Traubenzuckers 179.
Koenigsberger (J.), Platintiegel 689. — Das färbende Medium im Rauchquarz 986.
Koeppe (H.), Physikal. Chemie in d. Medizin [456].
Koettnitz (C.), siehe: Vorländer (D.).
Kohl (F. G.), Herst. einer celluloidähnlichen Masse 1002*.
Kohler (E. P.), Molekulargew. v. Aluminiumverbb. 1261.
Kohlhammer (E.), siehe: Pinner (A.).
Kohlmann (B.), Durch verunreinigte Luft verursachte Störungen in photographischen Betrieben 924.
Kohlrausch (F.), Modell zur Ionenbewegung 804. — Die Energie oder Arbeit [1219].
Kohlschütter (V.), Verbb. d. Uransäure mit schwefliger S. 22.
Kohn (L.), siehe: Bleier (O.).
Kollert (J.), Die galvanischen u. thermoelektrischen Stromquellen [1139].
Kommandit-Gesellschaft-Filterwerke" Kuffler & Co., Überziehen v. Asbestfiltergeweben 1192*.
Kondakow (J.), Anormales Verh. d. Polyhaloidverbb. zu alkoh. Kalilauge 1061.
Kondakow (J.) und Lutschinin (E.), Isomerisation in d. Mentholreihe 675.
Kondakow (J.) und Schindelmeiser (J.), Synthese in d. Terpenreihe 260.
de Koninck (L. L.), Best. v. Nitriten 1089.
Koning (C. J.), Holländischer Tabak 57. — Veränderung d. Chromatophoren u. aufgelösten Farbstoffe durch Enzyme 1279.
Konya (K.), Derivate d. 2-Methyl-1,3,4,5-phentetrols 475.

Digitized by Google

Koppert (K.), Herst. v. Wichse 1046*.
Kornauth (K.), siehe: Ehrmann (C.).
Kornauth (K.) u. v. Czadek (O.), Ein neues Nährpräparat „Fersan" 591.
Kornmann, siehe: v. Glenck.
Kosaroff (P.), Wirkung d. Kohlensäure auf d. Wassertransport in d. Pflanzen 586.
v. Kóssa (J.), Wirkg. d. Phloridzins auf d. Nieren 1126.
Kossel (A.), Nukleohiston 1125.
v. Kostanecki (S.), Oxime einiger Flavanone 109. — Siehe: Bloch (M.). — Siehe: Blumstein (J.). — Siehe: Crivelli (C.). — Siehe: Czajkowski (J.). — Siehe: Grossmann (S.).
v. Kostanecki (S.) und Seifart (A.). 2,2'-Dioxyflavon 911.
Kostjamin (N. N.), Best. d. Salpetersäure im W. 878.
Kosutány (Th.), Windisch (R.), von Hérics Tóth (E.), v. Széll (L.) und Faltin (A.), Bohne 1082
Kothe (G.), Ein aus Fleischsaft, Eiweifs u. Zucker bestehend. Nährpräparat 1096*.
Kovář (J.), Best. d. Zuckers in d. Rübe 148.
v. Kowalevsky (W.), Halogenverbb. d. Kohlenstoffgruppen 716.
Koydl (Th.), Veränderungen d. Rohrzuckers beim Lagern 600. — Inversion v. Melassen 600.
Kozai (Y.), Sakebereitung 220.
Kraemer (G.), Diatomeenwachs 601.
Kraemer (G.) u. Spilker (A.), Inden- u. Cumarenharz 868. — Zers. visköser Körper 864.
Krafft (F.), Reindarst. aromatischer Sulfosäuren 533. — Aliphatische Verbb. 664.
Kramer (E.), Chem. Unterss. d. Weinsorten v. Krain 220.
Kramer (O.), siehe: Kehrmann (F.).
Kraus (Ch. A.), siehe: Franklin (E. C.).
Kraus (E. H.), Kaliumquecksilberchlorid 810.
Kraus (E. H.), siehe: Viola (C.).
Krause (P.), Bacillus pyocyaneus 892.
Krawkow (S.), Bewegung d. W. u. d. Salzlsgg. im Boden 1084.
Kreidl (A.), Prüfung d. Speisewasser auf Zuckergehalt mit α-Naphtol 779. — Best. v. SO_2 im Schwefligsäuregas 780.
Kreis (H.), Fälschungen in d. Schweiz 737.
Kreissl (W.), siehe: Hafner (P.).
Kreitling, Benutzung von Schwimmern bei Büretten 754.
Kretschmann (E.), Herst. v. Papier für geheime Mitteilungen 1191*.
Krieger (H.), siehe: Cohnheim (O.).
Kritzler (H.), siehe: Tschirch (A.).
Kröhnke (O.), Die Reinigung d. W. für häusliche u. gewerbliche Zwecke [72]. — Reinigung d. Milch 206. — Wasserenteisenung u. Schnellfiltration 1283.
Kronberg (H.), Friedel-Crafts'sche Rk. 188.
Krügel (C.), siehe: Ladenburg (A.).
Krüger (F.), Zum elektrolytisch. Lösungsdruck 983.
Krüger (R.), Kondensation d. permanenten Gase [1139].
Krug (W. H.) u. Cameron (F. K.), Das System W., Phenol u. Chlorwasserstoff 4.
Kühling (O.), Mafsanalytische Best. d. phosphorigen Säuren 1132.
Kühn (B.), Spindler (W.) u. v. Gartzen (P.), Neue Rk. d. Phosgens 1118.
Küsel (G. C.), siehe: Pennington (M. E.).
Küster (F. W.), Logarithmische Rechentafeln für Chemiker [72]. — Elektrolyt. Abscheidung v. Metallgemischen 525. — Trennung v. Barium, Strontium u. Calcium durch gemischte Sulfat- u. Carbonatlsgg. wechselnder Konzentration 544. — Anw. d. Netzelektroden in d. Elektroanalyse 1213. — Siehe: Elbs (K.).
Küster (F. W.) u. Thiel (A.), Best. d. Schwefelsäure bei Ggw. v. Eisen 1290.
Küster (W.), Konst. der Hämatinsäuren 1247.
Kugel (M.) u. Steinweg (C.), Anodenträger 1220*.
Kuhara (M.) u. Chikashigé (M.), Bildg. v. Indigo 581.
Kumpf (H.), Erhärten und Feuersichermachen v. Filz 296*.
Kunckell (F.) u. Gotsch (F.), α-β-Dichlorstyrole u. Acetylene 968.
Kunckel (F.) u. Hecker (G.), Einw. v Chloracetylchlorid auf o-Acettoluid, as-m-Acetxylidin und s-Acetpseudocumidin 968.
Kunckell (F.) und Herwig (W.), Neue Darst. aromatischer Amidoketone 962.
Kunckell (F.), Treutler (G.) u. Hecker (G.). Halogenisierte, aromatische Amidoketone 962.
Kuntze (W.), Farbstoffbildg. d. Bacillus prodigiosus 729.
Kurnakow (N. S.), Die gegenseitigen Verbb. d. Metalle 24.
Kusnezow (P.), Hydrate d. Manganjodürs 525.
Kym (O.), Benzasole u. deren Farbstoffderivv. 1118.

Laar, siehe: van Laar.
Labourasse (G.), siehe: Petit (P.).
Lachman (A.), Darst. v. Zinkäthyl 560. — Acetylen 602.
Lacroix (A.), Prehnit als konstituierender Bestandteil metamorpher Kalksteine 353.
Lacroix (A.), Nephelingesteine 819.
Ladenburg (A.), Ozon 889.

Digitized by Google

Ladenburg (A.) u. Krügel (C.), Krypton 418.
Lamberts (E.), Darst. von Sulfosäuren 883*.
Landau (J.), Tridioxybenzoylenbenzol 907. — Gemischte Ester d. Cochenillesäure 907. — Diketohydrindenabkömmlinge d. Cochenillesäure 908.
Lander (G. D.), Alkylierung mittelstrockenen Silberoxyds und Alkyljodide 167.
Landolt (H.), Ostwald (W.) u. Seubert (K.), Festsetzung d. Atomgeww. 805.
Landsiedl (A.), siehe: Bamberger (M.).
v. Lang, Krystallformen d. Methylphloraminchlorhydrats 565. — Krystallform d. Tribromtrimethyltriketohexamethylens 565.
Lang (O.), Deutschlands Kalisalzlager 138.
Lang (S.), Schwefelausscheidung nach Leberextirpation 138.
Langbein (H.), Gewinnung v. reinem Graphit 227*.
Lange (A.), Eigenschaften d. verflüssigten Chlors 417.
Langer, Best. d. Bleigehaltes in d. Waschabgängen d. kgl. Friedrichsgrube 1188.
Langkopf (O.), Nachw. v. Salicylsäure bei Ggw. v. Citronensäure 147. 596. 597. — Nachw. v. Kirschsaft im Himbeersaft 448.
Lanser (Th.) u. Wiedermann (F.), Malonesterartige Verbb. mit halogenierten Indonen 868.
Lapicque (L.) u. Gilardoni (H.), Eisengehalt d. Pferdehämoglobins 128.
de Lapparent (A.), Traité de Geologie [456].
Lapworth (A.), Derivv. d. Cyancampher- u. Homocamphersäure 96. 634. — Kondensation v. Crotonsäureäthylester mit Oxalsäureäthylester 178.
Larsen (H. C.), Bedeutung verschiedener Gründüngungspflanzen für d. Anreicherung d. Bodens mit Stickstoff 134.
Lasne (H.), Bestimm. der Trockensubstanz 1294.
La Société Générale pour la Fabrication des matières Plastiques, Herst. v. Celluloselsgg. 1043*.
La Société F. Vanoutryve & Co., Dämpfen nach d. Mercerisieren zur Erzielung v. Glanz auf Baumwolle 296*.
Lassar-Cohn, Stöckhardt's Schule der Chemie [1219].
Laurent (Ch.), Ammoniakchromosulfat 524.
Laurent (J.), siehe: Bourquelot (E.).
Lavollay (J. H.) u. Bourgoin (G. E.), Reinigung v. Zuckersäften mit Hilfe d. Manganate alkalischer Erden 608*.
Lawrence (W. T.), Kondensation von α-Bromisobuttersäureäthylester mit Malonsäureäthylester u. Cyanessigsäureester 868. — Methylisoamylbernsteinsäure 870. — Siehe Carter (W.).
Lawrow (D.), Ausscheidung d. Antipyrins aus d. Tierkörper 921.
Leach (A. E.), Best. v. Fett in kondensierter Milch 786.
Leach (W.), siehe: Smith (J.) & Sons.
Lebbin (G.), Ein neues Brotbereitungsverf. 62. — Best. d. Cellulose 290. 693. — Quantitative Best. v. Glykogen 880.
Lebeau (P.), Eisensilicid 1059. — Siehe: Moissan (H.).
Lebedew (S.), Trichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinol 326.
Le Bel (J. A.), Bedingungen für d. Stabilität d. Drehungsvermögens 77.
Le Blanc (M.), Lehrbuch d. Elektrochemie [456].
Le Bon (G.), Veränderung d. chem. Eigenschaften einiger Elemente durch Zufügung geringer Mengen von Fremdkörpern 1146.
Le Chatelier (A. F.), Herst. v. grünen, blauen und violetten Mineralfarben aus Kieselsäure u. Barium- u. Kupferverbb. 512*.
Le Chatelier (H.), Ausdehnung d. geschmolzenen Kieselsäure 160. — Entwickelung u. Fortpflanzug d. Explosionswelle 236.
Ledden Hulsebosch, siehe: Van Ledden Hulsebosch.
Lee, siehe: Van der Lee.
Leede (J.), Darst. v. Calciumcarbid 702*.
Lees (F. H.), siehe: Schryver (S. B.).
Léger (E.), Aloine 388. — Barbaloin 1082. — Isobarbaloin 1082. — Aloine aus Natalaloë 1082. — Aloine aus Kapaloë 1082.
Legros (G.), siehe: Grimbert (L.).
Lehfeldt (R. A.), Elektromotorische Kraft u. osmotischer Druck 1169. — Elektrolytischer Lösungsdruck 1175.
Lehmann (M.), Best. d. Jodoformgehaltes in Verbandstoffen 897.
Lehmkuhl, siehe: Holleman (A. F.).
Leichmann (G.) u. v. Bazarewski (S.), Einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien 56.
Lemme (G.), siehe: Tiemann (F.).
Lemmermann (O.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Leonard (N.) u. Smith (H. M.), Polarimetrische Best. v. Campher 745.
Leonardi (G.), siehe: Peratoner (A.).
Leoncini (G.), siehe: Betti (M.).
Lepetit (R.), Brasilin u. Hämatoxylin 601.
Lepsius und Schott, Der neue kohlensäurereiche Nauheimer Thermalsoolsprudel, Quelle Nr. 14. 211.
Le Roy (G. A.), Unters. v. Steinkohlenbriketts 1298.
Leroy (Ch.), siehe: Eycken (R.).

Digitized by Google

Leroy (E.), Thermochem. Unterss. über d. hauptsächlichen Opiumalkaloide 767.
Leser (G.), Die cyklischen β-Diketone 85.
Lespieau (R.), γ-Chlorkrotonsäure 87.
Letts u. Blake (R. F.), Atmosphärische Kohlensäure 890.
Levene (P. A.), Darst. v. Nukleïnsäuren 386.
Levi (G.), Dissociation in kolloidalen Lagg. 658.
Levinstein (H.), s.: Bamberger (E.).
Levinstein Limited, Darst. substituierter Benzaldehyd-o-sulfosäuren 1091*.
Levinstein lim., Crumpsall Vale Chemical Works, Darst. v. Disazofarbstoffen aus α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure 1148*.
Lewes (V. B.), Darst. eines Leuchtgases aus Methan enthaltendem Wassergas u. Acetylen 607*. — Acetylene [788].
Lewis (E. W.), s.: Armstrong (H. E.).
Lewis (G. N.), Eine neue Auffassung vom thermischen Druck 1174.
Lewy (B.), Charcot-Leyden'sche Krystalle u. Spermakrystalle 1158.
Ley (H.), Konst. d. Uranylsalze 939.
Leyser-Heiss, Handbuch d. Bierbrauerei [926].
L'Hôte (L.), Reine Salzsäure als Reagens u. ihre Haltbarkeit 285.
Liebermann (C.) u. Flatow (L.), Einw. v. Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester 905.
Liebermannn (C.) und Riiber (C. N.), Bromierungsprodd. d. Chinizarins 103. — Siede- u. Sublimationspunkte einiger Allosäuren 858.
Liedbeck (P. F. A.), Darst. v. Schiefspulver 231*.
Liesegang (R. E.), Erhöhung d. Löslichkeit v. Dextrin 799*.
Liew, siehe: Van Liew.
Lilienfeld & Co., Darst. von Körpern, welche die allen Eiweifskörpern gemeinsamen Rkk. zeigen 511*.
Limpricht (H.), o-Xylolphtaloylsäure u. Phtaloylphtalsäure 570. — p-Toluyl-β-propionsäure 571.
Limpricht (H.) u. Clauss, p-Toluyl-p-benzoësäure u. p,p-Benzophenondicarbonsäure 569.
Limpricht (H.) und Wiegand (O.), p-Toluyl-o-benzoësäure 258.
Linck (G.), Krystallographische Abhandlungen 986.
Lincoln (A. T.), Physik. Rkk. und das Massenwirkungsgesetz 4.
Linde (Gebr.), Röstung eines aus Kaffeebohnen u. Malz bestehenden Gemenges 827*.
Lindeck (S.), siehe: Jäger (W.).
Lindeman (J.), Darst. v. Cyan- u. Ferrocyanalkalien 701*.
Lindet (L.), Fettbest. in d. Molkereiprodd. 70. — Verhältnis v. Dextrose u. Lävulose in den Blättern d. Rübe 179.
Lindner (P.), Schädliche Einflüsse von Geruchsstoffen in d. Brauerei 1300.
Lindner (P.) u. Schellhorn (B.), Wrkg. v. Mikrosol auf Gärungsorganismen 729.
Linhart, Botanisches über d. Bohne 1083.
Linnemann (F.), siehe: Fischer (O.).
Lintner (C. J.), Merkurialsalicylsäure u. die Millon'sche Rk. 498.
v. Lippmann (E. O.), Die Entwickelung d. deutschen Zuckerindustrie v. 1850 bis 1900 [926].
Lippert (W.) u. Reissiger (H.), Säure- u. Verseifungszahlen einiger Kopale 1166.
Lippmann (Ed.) u. Keppich (P.), Ketone des Anthracens 1242.
Lipschitz (A.), s.: Wegscheider (R.).
Ljubarski (E.), Kohlenwasserstoff C_6H_{10} 29.
Llaguet (B.), Einw. d. Äthylmerkaptans auf zweiatomige Ketone 169.
Lockyer (N.), Inorganic Evolution as studied by Spectrum Analysis [72].
Locquin (R.), Hexamethylentetramin 667.
Löb (W.), Rührer u. Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluss 801. — Elektrolytische Reduktionen 848. — Die elektrolytische Darst. d. Benzidins 1109.
v. Loeben (W.), siehe: Fischer (E.).
Loesner (H.), Herst. wetterbeständiger Farben 616*. — Herst. eines wetterbeständigen Anstriches 1001*.
Lövinson (O.), Keimungs- u. Wachstumsverss. an Erbsen in Lagg. v. fettsauren Salzen 344. 388. 586. 681.
Lohnstein (Th.), Ein neues Gärungssaccharometer für unverdünnte Harne 62. — Dauer d. Hefegärung in zuckerhaltigen Urinen 1286.
Lohse (O.) u. Thomaschewski (P.), Asbestfilterröhrchen 73.
Loiseleur (H.), Eine neue komplexe Säure u. ihre Salze: Palladooxalsäure u. Palladooxalate 466.
Long (J. H.), Beziehung d. Reduktionsvermögens v. normalem Harn zu d. Menge gewisser gegenwärtiger stickstoffhaltiger Verbb. 402. — Besonderheiten im Harn v. Vegetarieon 770.
Lopresti (F.), Nachw. d. Alauns im Weine 1216.
Lorch (C.), Herst. v. Celluloidklischees 1189.*
Lord (E. C. E.), Ganggesteine nahe Portland 853.
Lordkipanidse (S.), Verbb. d. Fluorüberuransäure 525.
Lorentz (H. A.), Lehrbuch d. Differential- u. Integralrechnung [603].
v. Lorenz (N.), Nachw. v. Mineralphosphaten in Thomasschlacken 1213.

Digitized by Google

Lorenz (R.), Elektrolyse geschmolzener Salze 154.
Lortzing (O.), Vorbereitung photographischer Platten zur Kolorierung 506*.
Lotmar (H.), Hydratation gelöster Substanzen 619.
Lovisato (D.), Veränderter Fayalit in d. Granuliten v. Villacidro 543.
Lowry (T. M.) u. West (J. H.), Überschwefelssäure 84. 519.
Lublin (A.), siehe: Curtius (Th.).
Lucchesi (A.), siehe Antony (U.).
Luck (A.) u. Cross (C. F.), Cellulosenitrate 698.
Ludewig (H.), Brenzkatechinessigsäure 248.
Ludwig (E.) u. Panzer (Th.), Gasteiner Thermen 1186. 1290. — Die Therme v. Monfalcone 1186.
Lührig (H.), Nahrungsfette 587.
Lührig (H.), siehe: Reinsch (A.).
Lüttringhaus (A.), siehe: Wolff (L.).
Lunge (G.), Industrie d. Steinkohlenteers u. Ammoniaks [456]. — Benutzung v. Schwimmern b. Büretten 755. — Taschenbuch f. d. Soda-, Pottasche- u. Ammoniakfabrikation [1139]. — Chemischtechnische Untersuchungsmethoden [1219].
Lunge (G.) u. Alkunoff (J.), Verh. eines Gemenges v. Benzoldampf u. Wasserstoff zu Platin- u. Palladiumschwarz 158.
Lutchinin (E.), siehe: Kondakow (J.).
Luther (E.) u. Wilson (D. R.), Elektromotorisches Verh. v. Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen 705.
Lutz (O.), Einv. v. Ammoniak u. Aminbasen auf Halogenbernsteinsäure 1009.
v. Lutzau (G.), siehe: Meyer (R.).

Maas (J. J. M.), Farbrkk. v. Citrophen, Phenacetin, Methacetin, Acetanilid und Exalgin mit Kaliumpermanganat 1215.
Maas (O.), Spaltungsprodd. d. Eiweifses 686.
Mabery (Ch. F.), Zus. v. Petroleum 452. — Carborund 1006.
Mabery (Ch. F.) und Buck (D. M.), Kohlenwasserstoffe im schweren Texaspetroleum 761.
Mabery (Ch. F.) und Hudson (E. J.), California Petroleum 452.
Mabery (Ch. F.) u. Quayle (W. O.), Die schwefelhaltigen Körper im canadischen Petroleum 453.
Mabery (Ch. F.) u. Takano (S.), Japanisches Petroleum 453.
Mac Crae (J.), siehe: Dawson (H. M.).
Mac Crae (J.) und Patterson (F. S.), Die Mono- u. Diacetyl- u. Phenacetyldiäthyltartrate 370. 762.
Macfadyen (A.), Morris (G. H.) und Rowland (S.), Ausgepreſstes Hefezellplasma 1028.
Mac Gregor (J. G.), Berechnung der Elektrolyse in Lsgg. mit 2 Elektrolyten 77. — Best. d. Dissociation v. zusammengesetzten Lsgg. 78. 706. — Gefrierpunktserniedrigungen von Elektrolyten 1227.
Mac Ilhiney (P. C.), Analyse v. Leinöl 70.
Macintyre (A. C.), siehe: Duden (P.).
Mac Ivor (R. W. E.), Aufschlieſsung v. Chromeisenerzen durch Borax 742.
Mac Kee (R. H.), siehe: Stieglitz (J.).
Mac Kenna (A. G.), Analyse v. Chrom- u. Wolframstahl 644.
Macquaire (P.), Anw. des getrockneten u. gepulverten Fibrins für d. Unters. v. Pepsin 497.
Magnanini (G.) u. Zunino (V.), Thermische Leitfähigkeit d. roten Dämpfe 80.
Magnier de la Source (L.), Notwendige Maſsregeln bei acidimetrischen Best. 64. — Bestimm. des Weinsteins in Weinen 692.
Magnus (R.), Diurese 1031.
Magnus-Levy (A.), Der Bence-Jones'sche Eiweifskörper 684.
Mahla (F.) u. Tiemann (F.), Zersetzungsprodd. d. Campherimins 331.
Maillard (L.), Kolorimetrische Best. des Vanadiums 214.
Mainsbrecq (V.), Analyse v. Zinn- und Weifsblechgeräten 743.
Maldotti (G.), Trinitrophenol und einige seiner Derivv. 1271.
Malfitano (G.), Die Protease d. Aspergillus niger 391. — Bakteriolyse d. Milzbrandbacillus 641.
Malkes (J.), Best. des Quecksilbers im Harn 990.
Malméjac (F.), Wrkg. d. Holzkohle auf d. organ. Stoffe d. W. 392. — Einfacher App. zur Entnahme von Wasserproben aus verschiedenen Tiefen 1034. — Der Wert d. alten Alluvionen als Filter 1183.
Malus (C.), Viskosität d. Schwefels 237.
Mamontow (W.), Weinsaures Antimonylbarium 25.
Manchot (W.) u. Herzog (J.), Verh. d. Kobaltocyankaliums u. d. Chromverbb. gg. Sauerstoffgas 165.
Manget, siehe: Marion.
Manicatide (E.), siehe: Babès (V.).
Manthey (W.), Kondensation d. α-Bromallozimmtsäure 1237.
Manuel, Suisse des Denrées alimentaires [649].
Manuelli (C.), Lapachonon 727.
Manuelli (C.) u. Recchi (V.), Einw. v. Urethan auf aromatische Diamine 1207.
Maquenne (L.), Partielle Synthese von l-Erythrit 32. 425.
Maranz (M.) u. Müller (A.), Verkochen v. Zuckerfüllmasse auf Korn 230*.

Digitized by Google

Marbach (A.) u. Kafka (E.), Reinigung v. Melasse 926*.
Marchlewski (L.) u. Schunck (C. A.), Chemie d. Chlorophylls 343. 769. 1082.
Marck, siehe: Van der Marck.
Marckwald (E.), siehe: Meyer (R. J.).
Marckwald (W.), Alkylierung d. Indens 101.
Marckwald (W.) u. Chain (M.), α-Lepidylhydrazin u. γ-Chinaldylhydrazin 339.
Marckwald (W.), Klemm (W.) u. Trabert (H.), Unters. in d. Pyridinreihe 110.
Marckwald (W.) u. Meyer (E.), Chinolinjodmethylat 337. — α-Chinolylhydrazin u. seine Derivv. 337.
Marcusson (J.), siehe: Holde (D.).
Margat-l'Huillier (L.), Leçons de Chimie (Métalloides) [603].
Margulies, Nachw. v. Zucker im Harne 1188.
Marie (Ch.), Elektrolytische Best. d. Bleies im Sulfat u. Chromat 213.
Marion und Manget, Säuregehalt des Mehles 62. — Best. des Glutens im Mehl 445.
Markownikoff (W.), Die quarternären Paraffine 311. — Oxydation d. cyklischen Verbb. u. α-Methyladipinsäure 315. — Analyse d. Salzes aus d. See Dschuwan-Tübe 543. — Sekundäre Derivv. des Heptanaphtens 630. — Oxydation cyklischer Verbb. 631.
Markownikow (W.) und Tscherdynzew (W.), Tertiäre Derivv. des Heptanaphtens 630.
Marpmann, Die biochem. Arsenrk. 1187.
Martin (G.), Existenz der thermischen Zentren d. Stabilität v. Verbb. 307.
Martinand (V.), Ggw. d. Invertins oder d. Sucrase in d. Trauben 1281.
Martini, siehe: Kähler (M.).
Martino (F. W.) und Stubbs (F.), Aufschließen v. goldhaltigen Erzen 152*.
Martinotti (F.), Analysen d. Kalkböden v. Monferrato 593.
Mascart (E.), Unters. v. Zucker für die Laboratorien des franz. Finanzministeriums 1189.
Mascetti (E.), Rhodanoxykobaltiake 165.
Maschke (O.), Mikroskopische Studien über d. Krystallisation d. Gipses 739.
Maselli (C.), Synthese d. Oxymethylbenzoylsulfinids 629.
Massee (A.) und Stoutjesdijk (B.), Mengen v. Ammoniaksalzen u. flüchtigen SS., die in Laboratoriumsdämpfen enthalten sind 774.
Massol (G.), Thermokalorimeter 1. — Gallussäure 568. — Pyrogallocarbonsäure 569.
Massot (W.), Kurze Anleitung zur Appreturanalyse [1139].
Mastbaum (H.), Olacidimeter 779.
Mathews (J. A.), Wismutkobalticyanid 88.
Matignon (C.), Eigenschaften des Aluminiums u. Darst. v. Phosphorwasserstoff 19. — Metallurgie auf Grundlage d. Aluminiums 216.
Matthews (F. E.), Hexachloride v. Benzonitril, Benzamid u. Benzoësäure 1237.
Matzdorff, siehe: Herzfeld (H.).
Maurain (Ch.), Eigenschaften magnetischer Niederschläge innerhalb eines Feldes 657.
Mawrow (F.), Einw. v. Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze 422. — Trennung des Kobalts von Nickel mittels Persulfaten 743.
Maximowitsch (S.), Fünfatomiger Alkohol aus Methyldiallylcarbinol 1261.
Mayer (G), Gasflammen im abgeschlossenen Raum 60.
Mayer (O.), siehe: Henriques (R.).
Mazé (P.), Knöllchenbakterien d. Leguminosen 731. — Rolle d. Sauerstoffs bei d. Keimung 200.
Mazzara (G.) u. Bertozzi (V.), 2-Chlor-3-oxybenzoësäure 675.
Meade (R. K.), Best. v. Zink mit Hilfe von Normalnatriumthiosulfatlsg. 398.
Medanich (G.), siehe: Skraup (Z. H.).
Medicus (L.), Einleitung i. d. chemische Analyse [1219].
Medwedew (A.), Die oxydativen Leistungen d. tierischen Gewebe 771. — Glykocholsäure aus Rindergalle 918.
Mehring (H.), Aufsatz z. Gebrauch bei Stickstoffbest. nach d. Kjeldahl-Methode 140.
Meigen (W.) u. Normann (W.), Einw. v. unterchlorigsauren Salzen auf aromatische Amine 949.
Meillère (G.), Best. d. Chlors im Magensaft 65.
Meine (W.), siehe: Tröger (J.).
Meifsner (R.), Das Zähwerden d. Weine 218. — Auftreten und Verschwinden d. Glykogens in d. Hefezelle 771. 1026.
Meldola (R.) u. Eynon (L.), Amidoamidine d. Naphtalinreihe 972. 1241.
Meldola (R.) u. Streatfeild (F. W.), Amidomethylnaphtimidazol 1242.
Meldola (R.) u. Wechsler (E.), Eliminierung einer Nitrogruppe während der Diazotierung 958. — Nitrierung d. Acetamino-o-phenylacetats 1207.
Melikoff (P.), Haloidoxysäuren 425. 726.
Mellington (J. P.) u. Hibbert (H.), Ein Isomeres d. Furfurins 383.
Mellmann (P.), Chemie d. täglichen wirtschaftlichen Lebens [72].
Mennicke (H.), Analyse d. Blei- u. Zinnerze 287. 399. 445. 594. — Reagenzien zum Nachw. d. salpetrigen Säure im W. 444. — Petroleumabfallschwefelsäure 1089. — Technische Knochenfettanalyse u. Gewinnung 1166.

Digitized by Google

Menschutkin (B.), siehe: Wolkow (A.).
Menschuttkin (N.), Einfl. chem. indifferenter Lösungsmittel auf d. Reaktionsgeschwindigkeiten 415.
Mercier (P.), Herst. v. photographischen Platten u. dgl., welche gg. Überexposition unempfindlich sind 605*.
Merck (E.), Darst. monomolekularer Säurederivv. d. Eugenols u. Isoeugenols 407*. — Darst. v. Isopropylalkokol u. Pinakon aus Aceton 794*. — Darst. von ψ-Tropin aus Tropinon 1168*.
Merrill (G. P.) u. Stokes (H. N.), Meteorstein v. Allegan u. Meteoreisen v. Mart 987.
Merz (M.), siehe: Diether (J.).
Merzbacher (A.) u. Smith (E. F.), Elektrolytische Oxydation d. Toluols 1268.
Messinger (C.), siehe: Böhringer (C. F.) & Snc.
Metalnikoff (S.), Spermatoxin 1031.
Metchnikoff u. Besredka, Wirkg. des Hämotoxins auf d. Menschen 389.
Metchnikoff (E.), Cytotoxine 389.
Metzger (P.), Neue Laboratoriumsapp. 1051.
Meulenhoff (J. S.), Mutterkorn 877.
Meunier (J.), Explosive Gemische aus Luft und d. Dämpfen d. Kohlenwasserstoffe 1060.
Meunier (L.), Metallverbb. des Diazoamidobenzols 325. — Best. des Labfermentes im Magensaft 1280.
Meurer (O.), Herst. v. Eisenoxydsulfat aus Schwefelkies 226*. 927*.
Meves (W.), Einw. v. Cyan auf aromatische Amine 188.
Meyer (A.), Geifseln, Reservestoffe, Kerne u. Sporenbildg. d. Bakterien 56.
Meyer (E.), siehe: Marckwald (W.).
Meyer (E.), siehe: Müller (W.).
Meyer (J.), Herst. lichtempfindl. Überzüge mittels Silberphosphat 1048*.
Meyer (R.), Säureamide 562. — Thioderivv. d. Di- u. Triphenylmethanreihe 575. — Jahrb. d. Chemie [788].
Meyer (R.) und v. Lutzau (G.), Ringförmige Carbamide 562.
Meyer (R.) u. Szanecki (J.), Dithiofluoran 575. — Gefärbte Schwefelverbb. d. Di- u. Triphenylmethanreihe 903. 904.
Meyer (R. J.), Dreiwertiges Thallium 520.
Meyer (R. J.) u. Jacoby (R.), Doppelnitrate d. vierwertigen Cers u. d. Thoriums 419.
Meyer (R. J.) u. Marckwald (E.), Trennung der Ceriterden aus Monazitsand 1229.
Meyer (R. J.) u. Wiegand (C.), Doppelsalze u. additionelle Verbb. d. Thalliumchlorids mit organ. Basen 522.
Meyer (S.), Additivität von Atomeigenschaften 361.
Meyer (Th.), Tangentialkammersysteme für Schwefelsäurefabrikation 449. — Tangentialsysteme 599.
Michael (A.) u. Conn (W. T.), Chlorheptoxyd 10.
Michaëlis (A.) u. Behn (H.), Das 1-Phenyl-3 methyl-5-chlor- und 5-brompyrazol 975.
Michaëlis (A.) u. Bindewald (H.), Thiopyrin 1116.
Michaëlis (A.) u. Schwabe (G.), 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 977.
Michaëlis (A.) u. Sudendorf (Th.), p-Tolylmethylchlorpyrazol u. Antipyrin-Br-carbonsäure 979.
Michaëlis (O.), siehe: Schall (C.).
Michailenko (J.) u. Joworski (W.), Einw. v. Zink auf ein Gemisch v. Bromisobuttersäureester u. Ameisenester 529.
Michaut (V.), Contribution à l'étude pharmacologique, physiologique et thérapeutique de l'Eau oxogénée [456].
Michel (F.), Malonesterderivv. d. 2,3-Dichlor-α-naphtochinons 866.
Michel (K.), Brauprozefs 219.
Michel (L.), siehe: Garnier (L.).
Micheli (F. J.), Elektromotorische Kraft u. optische Konstanten d. Chroms 809.
Micko (K.), siehe: Pum.
Mies (E.), Niederschlagen v. Metallen auf Aluminium 800*.
Mignot (A.), Volum. Best. d. Mangans 65.
Migula (W.), Nitriation 57.
Milch (L.), Krystallform d. Desoxalsäureesters 25. — Kupferglanzzwillinge v. Cornwall 207.
Miller (E. H.) u. Fischer (H.), Blei- u. Kadmiumferrocynide 810.
Miller (E. H.) u. Hall (E. J.), Titration d. Zinks mit Ferrocyankalium 146.
Miller (W. L.) u. Kenrick (F. B.), Umkehrbare chem. Rkk. 83. — Quantitative Vorlesungsverss. über Elektrochemie 1169.
v. Miller (W.) u. Kiliani (K.), Kurses Lehrbuch d. analytischen Chemie [456].
Mills (W. S.), Diphenyl- u. Dialphyläthylendiamin 98. 635.
Minguin (J.), siehe: Haller (A.).
Minski, siehe: Bischoff (C. A.).
Minssen (H.) u. Tacke (B.), Löslichkeit d. Phosphorsäure im Hochmoorboden 642.
Miolati (A.), Darst. v. Ammoniumperchlorat 462*. — Konst. d. Nitroprussidverbb. 1267.
Miolati (A.) u. Bellucci (J.), Pentachlorplatinsäure 623. 717. — Platintetrabromid 810.
Miranda (M.), siehe: Delfino (V.).
Mitchell (F. H.), siehe: Rogers (A.).
Mitchell (L.), Methylsulfocyanacetat 584.
Mixter (W. G.), Explosionsprodd. v. Acetylen 1007.
Moberg (J. Ch.), Steenstrupin 208.

Digitized by Google

Möhlau (E.) u. Kegel (E.), Kondensation v. Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern 1104.
Möller (H. J.), Gefärbte Gläser 589. 1266.
Moerk (F. X.), Gasanalyse 593.
Moissan (H.), Le Fluor et ses composés [603]. — Das Fluor und seine Verbb. [788]. — Carbide d. Neodyms u. Praseodyms 1059.
Moissan (H.), u. Lebeau (P.), Thionylfluorid 9.
Moissan (H.) u. Stock (A.), Die beiden Borsiliciumverbb. SiB_3 u. SiB_6 418.
Mokiewski (W.), Isopren 331.
Molinari (E.), Umwandlung v. Pyrocinchonsäureanhydrid in d. fumaroide Form d. Pyrocinchonsäure 386.
Molinié (M.), Nachw. d. Cystins in verdorbenen Wässern 1215.
Mommers (R.), siehe: Norris (J. F.).
Momsen (C.), siehe: Ramm (E_2).
Mond (L.), Das Mond'sche Nickelextraktionsverf. 451.
Monke (H.), Krystallographische Unterss. organ. Körper 760.
Montagne (E. J.), Einw. v. Salpetersäure auf die 3 isomeren Chlorbenzoësäuren u. einige ihrer Derivv. 258.
Montalbano (G.), siehe: Angelico (F.).
Montemartini (C.) u. Egidi (U.), Phosphat d. Wismuts 1256.
v. Montesiczky (E.), siehe: Conrad (E.).
Monti (C.), siehe: Purgotti (A.).
Montpillard (F.), La Mikrophotographie [72].
Moore (F. J.), Abspaltung einer Sulfogruppe durch reduzierende Agenzien 442.
Moore (Th.), Best. v. Kobalt 644. 645.
Morgan (G. T.), Einw. v. Formaldehyd auf Amine d. Naphtalinreihe 264. 481. — Aromatische Monodiamine 950. 1208. — Einw. aromatischer Aldehyde auf Derivv. d. β-Naphtalamins 973.
Morgan (J. L. R.), Eine neue Brücke zur Best. d. elektromotorischeu Kraft mit Hilfe d. Lippmann'schen Elektrometers 2.
Morgan (J. L. R.) u. Duff (W. A.), Chromelement zur Gleichrichtung von Wechselströmen 362.
Morgan (J. L. R.) u. Hildburgh (W. L.), Best. d. elektrischen Leitfähigkeit 76.
Morgenroth (J.), Labenzyme u. ihre Antikörper 390.
Moritz (B.), Elektrolyse durch semipermeable Membranen 75. — Darst. plastischer Massen 231*.
Moritz (R.), siehe: Eycken (R.).
Morpurgo (G.), Best. d. Härte d. W. 1186.
Morrell (R. S.) u. Crofts (J. M.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate 947. 1202.
Morris (G. H.), siehe: Macfadyen (A.).
Morris (J. C.), siehe: Gooch (F. A.).
Morse (H. N.) u. Horn (D. W.), Einw. v. Kohlensäureanhydrid auf Bariumbromate 643.
Morse (H. N.) u. Olsen (J. C.), Übermangansäure durch Elektrolyse 21.
Moscheles u. Storch, Laboratoriumsfilter 1.
Moses (N.), p-Cyanbenzylchlorid 901.
Mosso (A.), Physiol. Wkg. d. komprimierten Sauerstoffs 1026.
Moszeik (F.), siehe: Pfeiffer (Th.).
v. Motesicyky (E.), siehe: Conrad (E.).
Motolese (F.), siehe: Filippi (E.).
de Mouilpied (A. T.), siehe: Vorländer (D.).
Mouneyrat (A.), Darst. gechlorter, bromierter u. chlorobromierter Kohlenwasserstoffe 720. — Verwandlung d. α-Aminosäuren in Phenylhydantoine 857. 1208. — Siehe: Fischer (E.).
Moureu (Ch.) u. Delange (R.), Zwei Ketone mit Acetylenbindung 1231. — Spaltung d. Ketone mit Acetylenfunktion durch Alkalien 1262.
Montou (H.), Die anorgan. Diastasen 1052.
Mrazec (L.), Jadeïtit v. Piemont 353.
Muck (O.), Vork. v. Rhodan im Nasen- u. Konjunktivalsekret 1157.
Müller, Einfl. d. Düngung auf d. inneren Vorgänge einiger Pflanzen 135.
Müller (A.), siehe: Maranz (M.).
Müller (E.), Entladungspotential d. Chlors 153. — Vorrichtung zur Veranschaulichung d. Wanderung u. Abscheidung d. Ionen 283.
Müller (F.), Ostindisches Sandelholzöl 479.
Müller (H.), Elektrolyse v. Alkalisalzen unter Anw. einer Quecksilberkathode 830*. — Siehe Scholtz (M.).
Müller (J.), siehe: Bamberger (E.).
Müller (J. A.), Fraktionierte Neutralisationswärme d. Carbonylferrocyanwasserstoffsäure 319.
Müller (M.) u. Meyer (E.), Entharzung v. Holz 827*.
Münch (A.), Verh. künstl. Hexosen im Tierkörper 488.
Mulder (E.), Das Peroxysulfat und das Peroxyacetat d. Silbers 838.
Muller (J. A.), Précis de Chimie analytique [603].
Mulliken (S. P.) u. Scudder (H.), Nachw. v. Methylalkohol in Mischungen 1294.
Munk (J.), Frage der Fettresorption 390.
Munkert (A.), Polierrot 145. — Prüfung v. Metallwaren auf Versilberung 695.
Murrill (P.) u. Schlotterbeck (J. O.), Die Alkaloide v. Bocconia cordata 387. 1124.
Musehold (P.), Widerstandsfähigkeit d. Tuberkelbacillen 732.
Muthmann (W.), Bemerkungen zu d.

Digitized by Google

krystallographischen Abhandlungen v. Linck 347.
Muthmann (W.) u. Baur (E.), Lumineszenzspektren 233. — Thoriumnitrat und der Auer'sche Glühkörper 420.
Muthmann (W.) u. Schroeder (E.), Cyanselenverbb. 181.
Muthmann (W.) u. Stützel (L.), Cerisulfate 239.

Nabl (A.), Natürl. Färbungen d. Mineralien 492.
Nabl (O.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate 1227.
Naef (E.), siehe: Ullmann (F.).
Naef (P.), Darst. v. Chlor aus Chlormagnesium 228*. — Darstellung von Ammoniak 1221*.
Naegeli (O.), Aciditätsbest. des Harns 919.
Nagel (O.), Ruymbeke'sches Glycerinverfahren 356. 357.
Namias, Goldtonbäder 224.
Namias (R.), Persulfate 806.
Napper (S. S.), siehe: Armstrong (H. E.)
Nastukoff (A.), Oxycellulosen u. Molekulargew. d. Cellulose 430.
Nauss (A. O.), Blaubest. in ausgebrauchter Reinigungsmasse 785.
v. Neander (E.), siehe: Willgerodt (C.).
Nebel (O.), Schwefelw. aus einer Quelle bei Tanto 139.
Nencki (M.) u. Zaleski (J.), Blutfarbstoff 917.
Nerking (J.), Physiologie d. Glykogens 291. — Lösungsvermögen v. Seifen für fettlösliche Farbstoffe 1280.
Nernst (W.), Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel u. d. Thermodynamik [603]. — Hydratation gelöster Substanzen 619.
Netolitzky (F.), Mikroskopische Unters. gänzlich verkohlter vorgeschichtlicher Nahrungsmittel aus Tirol 277.
Neubauer (H.), Abgekürzte Methode d. Kalibest. 990.
Neuberg (C.), Harnpentose 428.
Neuberg (C.), siehe: Wohl (A.).
Neugschwender (A.), siehe: Kalb (S.)
Neumann (B.), Elektroanalyse 64. — Siliciummetall 1057.
Neumann (O.), Milchsäurebakterium des Berliner Weifsbieres 1126.
Neumann-Wender und Gregor (G.), Best. d. ätherischen Oles in Drogen u. Gewürzen 215.
Newth (G. S.), Teilweise mischbare wss. anorg. Lsgg. 515.
Nichols (E. L.), Acetylenflammen 1226.
Niebel (W.), Das Oxydationsprodukt des Glykogens im Brom 1030.
v. Niederhäusern (H.), Fixieren v. Thonerde oder Chromoxyd 296*. — Fixieren v. Thonerde u. Türkischrotöl 609*.
Niederhofheim (R.), siehe: Freund (M.).
Niemczycki (S.), Drei normale Butyltoluole 468.
v. Niementowski (S.), Neue Homologe d. Alizarins, Hystazarins u. Chinizarins 102.
Njetzki (R.) u. Petri (W.), Isopurpursäure 182.
Noelting (E.) u. Feuerstein (W.), Darst. v. arsenfreiem Phosphor 988.
Nörr (W.), siehe: Scholl (R.).
di Nola (E.), siehe: Antony (U.).
Normann (W.), siehe: Meigen (W.).
Norris (J. F.) u. Mommers (R.), Isomorphismus d. Selens u. Tellurs 158.
North (H. A.), Methyl-α-sulfocyanbutyrat 584.
Norton jr. (J. T.), Titrieren v. Quecksilber durch Natriumthiosulfat 399. 544.
Nothomb (M.), Dissociation d. Antimonpentachlorids 808.
Nowack (E.), Herst. fester Zündkörper für Gasselbstzünder 1042*.
Noyes (W. A.) und Phillips (E. F. Camphersäure 1070.
Nutricia, Gesellschaft für Herstellung v. Kindermilch, Gewinnung wasserlöslicher Caseïnverbb. 1144*.

Oddo (G.), siehe: Peratoner (A.).
Oechsner de Coninck, Zers. einiger Metallperchloride 91. — Zers. d. Metallchloride 163. — Löslichkeit d. Cuprichlorids in d. organ. Fll. 365. — Organ. Lsgg. v. Ferrichlorid 524.
Oechsner de Coninck und Derrien, Ein neues Deriv. d. Benzophenons 334.
Oechsner de Coninck und Servant, Unterschied zwischen Ketonen u. Aldehyden 35.
Oefele, Fettbest. in d. Kotanalyse 1137.
Oehler (K.), Darst. v. substantiven Polyazofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure 297*. — Darst. eines gelben Wollfarbstoffes 300*.
Oenslager (G.), siehe: Soch (Ch. A.).
Oeser (H.), Herst. v. Farb- u. Bronzefolien 1192*.
Oesinger (H. u. M.), Trockenkasten mit Dampfheizung für konstante Temperatur 886. — Trockenkasten mit Luftheizung für regelmäfsig verteilte Temperaturen 887.
Oesten (G.), Enteisenen von Grundw. 1090*.
Oesterlin (C.), siehe: Wohl (A.).
Österr. Carbid- und Carbor-Äten-Gesellschaft Gurovits & Co., Acetylenleuchtgas 507*.
Oettel (F.), siehe: Haas (M.).

Digitized by Google

Offergeld (H.), siehe: Schöndorff (B.).
Ogawa (M.), siehe: Divers (E.).
Oilar (R. D.), Halphen'sche Farbrkk. 1164.
Okell (J.), Herstellung v. Schiefspulver aus Nitrocellulose 1004*. — Herst v. Schiefspulver 1004*.
Oker-Blom (M.), Tierische Säfte u. Gewebe in physikalisch-chem. Beziehung 487.
Ollendorff (G.), siehe: Ruff (O.).
Olsen (J. C.), siehe: Morse (H. M.).
Olzewski, siehe: Bischoff (C. A.).
Omeliansky (V.), Kultivierung d. Nitrifikationsbakterien aus d. Boden 731. — Nitrifikation d. organ. Stickstoffs 731.
Omelianski (V.), siehe: Winogradsky (S.).
Opolski (S.), Die negative Natur organ. Radikale 476.
Oppenheimer (C.), Fermente und ihre Wrkgg. [457].
Oppenheimer (M.), siehe: Einhorn (A.).
Oppermann (E.), siehe: Garrard (C.C.).
Orndorff (W. R.) u. Brever (C. E.), Konst. v. Gallein u. Cörulein 99.
Ornstein (E.), siehe: Donath (E.).
Ortloff (H.), Einfl. d. Kohlensäure auf d. Gärung 1282.
Ortoleva (G.), Einw. v. Jod auf d. Malonsäure in Pyridinlsg. 315. — Jodoso- u. Jododerivv. 628.
Orton (K. J. P.), siehe: Chattaway (F. D.).
Orton (K. J. P.) u. Blackman (W. L.), Best. v. Hypojoditen u. Jodaten 496.
Osann (A.), Chem. Klassifikation d. Eruptivgesteine 1288.
Osborne (Th. B.) u. Campbell (G. F.), Nukleïns. aus d. Embryo d. Weizens u. ihre Proteïnverbb. 538. — Proteïde d. Eidotters 539. — Proteïnbestandteile v. Eiereiweifs 539.
Ost (H.), Schwefelsäure in d. Atmosphäre 733. — Lehrbuch d. chem. Technologie [1139].
Osterwald (C.), Einfl. d. Sauerstoffatmung auf d. Strychninwrkg. 688.
Ostwald (W.), Oxydationen mittels freien Sauerstoffs 516. — Vermeintliche Isomerie d. roten u. gelben Quecksilberoxyds 622. — Grundlinien d. anorg. Chemie [926]. — Periodische Erscheinungen bei d. Auflsg. d. Chroms in Säuren 935. 1053. — Die absoluten Potentiale d. Metalle 1171. — Siehe: Landolt (H.).
Oswald, siehe: Hantzsch (A.).
Oswald (A.), Unterss. über d. Schilddrüse 639.
Ottemann (L.), siehe: Wallach (O.).
Otto (M.), Gewinnung v. Jodoform 304*.
Ottolenghi (D.), Desinfektion d. tuberkulösen Sputa 733.
Paderi (C.), Physiol. Wrkg. einiger Alkine d. Piperidins 588.
Pagel (C.), Zerst. organ. Substanzen mit Chromylchlorür 784.
Paira-Mall (L.), Verdauung bei Vögeln 202.
Paix-Séailles, siehe: Charon (E.).
Pal (J.), Physostigmin als Gegengift des Curare 1031.
P'aliatseas (Ph. G.), siehe: Hartley (W. N.).
Palladin (W.), Produktion im Magensaft unlöslicher Eiweifsstoffe 638.
Pannertz (F.), Änderung des Péligotabsorptionsapp. u. eine Ammoniakbestimmungsapp. 495.
Panormow (A.), Einw. v. verdünnten SS., A. und erhöhter Temperatur auf Albumin 342. — Einw. v. verdünnten SS., Alkohol und Erwärmen auf Columbinin 770.
Pantjuchoff (N. S.), s.: Shukoff (A. A.).
Panzer (Th.), Menschliche Chylusfl. 685. — Siehe: Ludwig (E.).
Papež (A. N.), Thomasschlacke u. Best. ihres Phosphorsäuregehaltes 1213.
Pappodà (N.), siehe: Bruni (G.).
Paris (G.), Nachw. d. Fluors im Wein 143.
Park (J.), Cyanide Process of Gold Extraction [457].
Parker (M. A.), s.: Henderson (G. G.).
Parr (S. W.), Volum. Best. des Kupfers 1037. — Neues Kohlenkalorimeter 1050.
Parry (E. J.), Sandelholzöl 533.
Parry (J.), Krystallisation von Stahl und Eisen 525.
Partheil (A.) u. v. Velsen (J.), Grundlagen der refraktometrischen Butterunters. 215.
Passon (M.), Das Thomasmehl [1139].
Pataky (H. u. W.), Darst. von Salzsäure aus Chlor u. Wasserstoff 882*.
Patein (G.), Verbb. des Diantipyrinmethans 383.
Paternò (E.), Konst. d. Usninsäure 767.
Patterson (D.), Science of Colourmixing [1139].
Patterson (F. S.), Einfl. von Lösungsmitteln auf die Drehung aktiver Verbb. 1225. — Siehe: Mac Crae (J.).
Paul, siehe: His jr.
Paul (B. H.) u. Cownley (A. J.), Chininhydrochlorid u. Caffeïn 278.
Pauli (R.), Braunkohlenteerreinigung 1218.
Pauly (H.), Darst. v. α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamiden und deren n-Alkylderivv. 404*. 406*. — Darst. von n-Alkylderivv. d. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide u. d. β-carbonsäureamids 404*. 405*. — Darst. von α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamiden 405*. — Darst. v. Dialkylamiden

Digitized by Google

d. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure 406*.
Paweck (H.), Anw. d. Netzelektroden in d. Elektroanalyse 1035.
Pawlewski (B.), Neue Bildungsweise v. Kanarin 1267.
Peachey (S. J.), siehe: Pope (W. J.).
Péchard (E.), Wrkg. d. Oxydationsmittel auf d. Alkalijodide 159.
v. Pechmann (H.), Tafeln zur qualitativen chem. Analyse [457].
Peckham (S. F.), siehe: Klein (O. H.).
Pekelharing (P. R.), Brixbest. v. Sirupen 924. — Zurückgehen d. Zuckers durch d. invertierende Wrk. v. Salzen 924.
Pélabon (H.), Einw. v. Wasserstoff auf Schwefelantimon 13. — Einw. v. Wasserstoff auf d, Sulfide d. Arsenits 709. — Einw. v. H auf d. Arsensulfide 1228.
Pelikan, Krystallformen v. Papaverinol 1181.
Pelikan (A.), Zus. d. Pyroxens aus dem krystallinischen Kalke v. Mährisch-Altstadt 494.
Pellet (H.), Best. reduzierender Zucker 68. — Best. d. Phosphorsäure als Ammonphosphormolybdat od. durch Alkalimetrie 444. — Best. d. Luft im W. 1088. — Best. von Nitriten 1089. — Fehlerquelle beim Nachw. v. Salicylsäure im Wein 1293.
Pelloux (A.), Wulfenit v. Gennamari in Sardinien 543.
Penfield (S. L.), Graftonit 137. — Zus. d. Sulfohalits 137. — Deutung v. Mineralanalysen 348.
Penfield (L. S.) u. Ford (W. E.), Ausbildungen v. Kalkspatkrystallen 816.
Pennington (M. E.) u. Küsel (G. C.), Gasentwickelnde Kraft d. Bacillus coli communis 773.
Penny (Ch. L.), Ein mehrfacher Fettextraktor 885.
Peratoner (A.) und Leonardi (A.), Unterss. in d. Pyrongruppe 384. 385.
Peratoner (A.) u. Oddo (G.), Elektrolyse d. Stickstoffwasserstoffsäure 660.
Péraud (J. M. G.), Schlauchfilter 882*.
Perciabosco (F.), siehe: Errera (G.).
Perdrix (L.), Zweibasische SS. d. Fettreihe 664.
Perkin (A. G.) und Allison (J. R.), Rhamnazin u. Rhamnetin 1243.
Perkin (A. G.) und Horsfall (L. H.), Luteolin 1211. — Genistein 1212.
Perkin (A. G.) und Wilkinson (E. J.), Farbstoff d. Blüten v. Delphinium consolida 1279.
Perkin (W. H.) und Kipping (F. S.), Organic Chemistry [604].
Perkin jr. (H. W.) u. Thorpe (J. F.), Synthese d. Camphersäure 332.
Perkin jr. (H. W.), Thorpe (J. F.) u. Walker (C.), Eine neue Reihe v. Pentamethylenderivv. 319.
Perkins (B. W.), siehe: Hewitt (J. F.).
Perl (E.), Die Beleuchtungsstoffe u. deren Fabrikation [72].
Perman (E. P.) u. Atkinson (G. A. S.), DD. v. Btom 84.
Peschkes (M.), siehe: Schroeter (G.).
Petermann (E.), siehe: Zincke (Th.).
Petors u. Rost, Neuer Rückflufskühler 410.
Peters (C. A.), Trennuug und Best. des Quecksilber als Oxalat 147. — Trennung u. Best. v. Quecksilber als Merkurooxalat 544. — Mafsanalytische Best. d. Cu als Oxalat 1292.
Peters (H.), siehe: Kellner (O.).
Petersen (J.), Elektrolyse d. Alkalisalze d. organ. SS. 171.
Petit (P.), Die Saccharifizierungsdextrine 666.
Petit (P.) und Labourasse (G.), Die stickstoffhaltigen Substanzen d. Malzes 586. 680.
Petrén (J.), Der sogen. „Walleriit" 352.
Petrenko-Kritschenko (P.), Konfiguration d. fetten gesättigten Verbb. 28. — Konfiguration d. fetten Verbb. 1256.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Kasanezki (F.), Ketoxime 533.
Petri (W.), siehe: Nietzki (R.).
Petry (E.), Ausscheidung v. Schwefel durch d. Harn 687.
Pfaundler (M.), Endprodd. der Pepsinverdauung 687. — Best. d. Amidosäurestickstoffs im Harne 694.
Pfeiffer (B.), Herst. v. Schellacklagg. 798*.
Pfeiffer (P.), Chromiake 421. — Nitriladditionen an Trichlortripyridinchrom u. Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze 912.
Pfeiffer (Th.), Stoffwechsel d. Pferdes 133. — Wrkg. verschiedener Kalisalze auf d. Zus. u. d. Ertrag d. Kartoffeln 1083.
Pfeiffer (Th.) u. Lemmermann (O.), Denitrifikation u. Stallmistwrkg. 1085.
Pfeiffer (Th.), Moszeik (F.) u. Lemmermann (O.), Methodik d. Düngerkonservierungsverss. 1032.
Pfleiderer (P.), Vorrichtung zum ununterbrochenen selbstthätigen Ausscheiden eines in einer Fl. suspend. oder gebund. Körpers 829*.
Pflüger (E.), Best. d. Glykogens nach A. E. Austin 68. — Best. d. Glykogens nach Külz u. Pflüger 214. — Quantitative Best. d. Glykogens 291. 647. — Resorption künstl. gefärbter Fette 639. — Gesundheitsschädigungen durch d. Genufs v. Pferdefleisch 920. — Lehre v. d. Verdauung u. Resorption d. Fette 1083. — Nachschrift 1084. — Antwort auf d. Erwiderung d. Herrn Salkowski 1296.

Digitized by Google

Pfropfe (A.), siehe: Curtius (Th.).
Pfuhl (E.), Fleischkonserven 1284.
Pfyl (B.), siehe: Einhorn (A.).
Philips (A.), siehe: Ernst (O.).
Phillips (E. F.), siehe Noyes (W. A.).
Phipson (T. L.), Ein aus Cyan erhaltenes Gas, welches mit Argon identisch zu sein scheint 13.
Piccinini (A.) u. Salmoni (L.), α-Pyrrylurethan 266.
Pictet (A.), Reduktion d. Nikotyrins 914. — Die Pflanzenalkaloide u. ihre chem. Konst. [1139].
Pictet (A.) u. Athanasescu (B.), Laudanosin 913. — Partielle Synthese d. Laudanosins 1123.
Pictet (A.) u. Rotschy (A.), Inaktives Nikotin 914.
Piepes-Poratyński (J.), Polymerisation d. p-Tolunitrils 477.
Piepgras (B.), Vegetabilisches Pergament 230*.
Pietsch (M.) u. Fuchs (A.), Katechismus d. Drogenkunde [1139].
Pinner (A.), Verb. v. Bromal mit Formaldehyd 35.
Pinner (A.) u. Kohlhammer (E.), Pilocarpin 114. 876.
Pintus (A. S.), Nachw. v. Abrastol im Wein 596.
Pirsch (O.) u. Colard (J.), Feuerwaffen 1191*.
Pissarshewski (L.), Thermochem. Studien über d. „Uberss." 21.
Pitra (J.), siehe: Stoklasa (J.).
v. Pohl (A.), Kryoskopische Prüfung der Arzneimittel 1294.
Pokrowsky (A.), β-Methyläthyläthylenmilchsäure und β-Methyläthylakrylsäure 1264.
Polacco (R.), siehe: Tschirch (A.).
Polak (J. M.), Kalkspatkrystalle aus der Umgebung v. Prag 493.
Pollak (F.), Die substantiven Schwefelfarbstoffe 1041.
Pollak (J.), siehe: Herzig (J.).
Pomeranz (C.), Einw. v. Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd 554.
Pommerehne (H.), Damascenin 981.
Pomorski (J. M.), Verteilung d. Düngers 1249.
Pond (F. J.) und Shoffstall (A. S.), Einw. von Natriumalkoholat auf Anisylidenacetophenondibromid 1014.
Poni (P.), Zus. d. rumänischen Petroleums 452.
Ponsot (A.), Thermochem. Moduln 1171.
Ponzio (G.), Umwandlung d. Ketone in α-Diketone 624. — Acetyldioxime der α-Diketone 624.
Poole (H.), The calorific Power of Fuels [72].
Pope (W. J.) u. Peachey (S. J.), Racemisierung d. optisch aktiven Zinnverbb. 34. — Optisch-aktive Schwefelverbb. 623. 1196.
Popoff (S.), Krystallographische Unterss. einiger organ. Verbb. 25. — Linksasparagin 25.
Posner (Th.), Merkaptole u. Sulfone der Diketone 1208.
Poulenc (C.), Les Nouveautés chimiques pour 1900 [604].
Power (F. B.), Merkurojodid 526.
Power (F. P.) u. Shedden (F.), Ceroxalat 621.
Pozzi-Escot (E), Ferrisalicylat als ein neuer Indikator f. d. Acidimetrie 1089. — Traité d'Analyse des subst. minérales [1219].
Pozzo (V.), Umwandlung v. Gerbholzextraktion 458*.
Prandtl (W.) u. Hofmann (K. A.), Platinkohlenstoffverbb. 1196.
Pratt (J. H.), Mineralien aus Nord-Carolina 351.
Precht (J.), Theorie d. photographischen Entwickelung 617.
Precht (J.) u. Strecker (W.), Silberkeimwrkg. beim Entwickelungsvorgang 617.
Preedit, siehe: Bischoff (C. A.).
Prescott, siehe: Gordin.
Preston (H. L.), Meteorit v. Oakley 140.
Price (T. S.), Rk. zwischen Äthylalkohol u. Salzsäure 1195.
Pröscher (F.), Acetophenonazobilirubin 129.
Pröscher (F.) u. Formánek (J.), Spektroskopisches Verh. d. Acetophenonazobilirubins 129.
Projahn (F.), Darst. v. Ätzalkalien, alkalischen Erden oder deren Aluminaten 606*.
Proskauer, siehe: Schmidtmann.
Prost (E.), siehe: Cavalier (J.).
Prud'homme (M.), Blauer Farbstoff v. besonderer Konst. 99. — Neue Farbstoffe mit saurer Funktion 264.
Prunier, Glycerinphosphat d. Chinins 1023.
Prusse (C.), Herst. v. Siegellack 1046*.
Pschorr (R.) u. Buckow (W.), Synthese v. 2,3-Dimethoxyphenanthren 275.
Pschorr (R.) u. Jaeckel (B.), Synthese v. 4-Oxyphenanthren 274.
Pschorr (R.) u. Sumuleanu (C.), Synthese v. Dimethylmorphol u. Isomethylmorphol 271.
Puaux, Analyse d. Thermalwässer v. Djebel Achkel 1185.
Pullman (J. u. E. E.), Fabrikation v. Leder 609*.
Pum u. Micko (K.), Künstl. Färbung v. Orangen 1297.
Purgotti (A.) u. Monti (C.), m-Nitrobenzylderivv. 960.

Digitized by Google

Quayle (W. O.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Quilitz, siehe: Warmbrunn.
Quincke (F.), Elektrolyse geschmolzener Salze 154.

Rabe (P.), Tautomerieerscheinungen 1232.
Raethel (O.), Darst. einer goldhaltigen selbsttonenden photographischen Emulsion 507*.
Raikow (P. N.), Aufklärung d. Halphenschen Farbrk. zur Identifizierung des Cottonöles 400. — Vorlesungsverss. zur Veranschaulichung d. fraktionierten Destillation 519.
Raken (H.), siehe: Smits (A.).
Ramberg (L.), Einw. v. Brom auf Phenylsulfonessigsäure u. α-Phenylsulfonpropionsäure 726.
Ramm (E.) u. Mommsen (C.), Nichtzucker in d. Melasse 489.
Ramm (E.), Momsen (C.) u. Schumacher (Th.), Fütterungsverss. mit Palmkernkuchen etc. 136.
Ramsay (W.), siehe: Drugman (J.).
Ramsay (W.) u. Rudorf (G.), Einw. d. Hitze auf Äthylschwefelsäure 1196.
Ransom (F.), Lymphe nach intravenöser Injektion v. Tetanustoxin u. Tetanusantitoxin 346.
Ransome (F. L.), siehe: Hillebrand (W. F.).
Ranson's Sugar Process, Lim., Entfärben v. Zuckersaft durch schweflige S. u. Zinn 230*.
Raoult (F. M.), Tonométrie [457].
Rappe, siehe: Rickmann.
Raschig (F.), Trennung v. m- u. p-Kresol 463*. 1141*. — Best. v. m-Kresol in Kresolgemischen 783.
Rau (A.), Verfälschungen d. gemahlenen Pfeffers 446.
Raulin, Best. d. Kaliums durch Phosphormolybdänsäure 821.
Rauwerda (A.), Cytisin u. einige seiner Alkylderivv. 268. 876.
Rawson (W. S.), Galvanische Batterie 1142*.
Rayleigh, Zähigkeit v. Gasen 1172.
Raymond (R. W.), Limonitpseudomorphosen v. Holländisch Guyana 351.
Rebuffat (O.), Einw. v. Meerw. auf d. Puzzolanmörtel 824. — Konst. d. hydraulischen Cemente 824. — Die künstlichen Puzzolane 824.
Recchi (V.), siehe: Manuelli (C.).
Reeb, siehe: Schlagdenhauffen.
Reichard (C.), Maßanalytische Best. d. Chromsäure durch arsenige S. in alkalischer Lsg. 398. — Qualitativer Nachw. d. Jodsäure neben Chlorsäure etc. durch Morphiumsulfat 544.
Reid (E.), Hydrolyse v. Säureamiden 1271.
Reidemeister (C.), Asbest 848.
Reinders (W.), Legierungen v. Antimon u. Zinn 709. — Gleichgew. v. Blei u. Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride 710.
Reinhardt, Sicherheitspipette mit Ventil 1049.
Reinhardt (C.), Konservieren v. Eiern 829*.
Reinitzer (F.), Eignung d. Huminsubstanzen zur Ernährung v. Pilzen 772.
Reinsch (A.), Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Altona 774.
Reinsch (A.) u. Lührig (H.), Veränderlichkeit d. Milchtrockensubstanz 693.
Reissiger (H.), siehe: Lippert (W.).
Reisz (F.), Herst. v. Anilinschwarz auf Gewebefasern 509*.
Reitmair (O.), siehe: Dafert (F. W.).
Remington (J. S.), siehe: Cross (C. F.).
Reverdin (F.) u. Crépieux (P.), Einfl. d. Stellung verschiedener Chromogene auf d. Eigenschaften d. Farbstoffe 812. 958. 1208. — Nitrierung d. m-Chlortoluols 949. 1207. — Chlorierung d. m-Acettoluids 966. 1286.
Rey (H.), Zahlenstudien in d. Naphtalinreihe 334.
Reynolds (J. E.), Silikodiphenyldiimido- u. Silikotriphenylguanidin 193. 474.
de Rey-Pailhade (J.), Chem. Gärung 729.
Rheinische Gummi- und Celluloidfabrik, Darst. v. ebenholzartigem Celluloid 231*.
Reinische Nährmittelwerke Akt.-Ges., Herstellung künstl. steriler Milch 828*.
Rhodin (J. G. A.), Elektrolytische Prozesse zur Zers. v. Alkalichloriden 216.
Richard (E.) Wismutphenolverbb. 629.
Richards (Th. W.), Aichung von Gewichten 74.
Richaud (A.), u. Bonneau (R.), Analyse einer Fl. aus einer Mesenterialkyste 346.
Richmond (H. D.) u. Harrison (J. B. P.), Saure Milch 69.
Richter (M.), Häminkrystalle 1215.
Richter (O.), siehe: Stoermer (R.).
Richter (R.), siehe: Thiele (H.).
Richtmann (W. O.), siehe: Woltersdorf (A. H.).
Rickmann u. Rappe, Darst. v. Fluornatrium 228*.
Rickmann (R.), Verarbeiten v. Gummiabfällen 231*.
Rideal (S.), Glue and Glue Testing [1140].
Riecke (E.), siehe: Klein (F.).
Riegler (E.), Nachw. d. Saccharins u. d. Salicylsäure 880.
Rigg (G.), Abscheidung v. ZnO u. $ZnCO_3$ aus Lsgg. 1252*.
Riiber (C. N.), Ein neuer Sublimations-

Digitized by Google

app. 74. — Siehe: Liebermann (C.). Rijn, siehe: Van Rijn.
Rimatori (C.), Chabasite v. Sardinien u. aus d. Granulit v. Striegau 814.
Rimbach (Ch.), Best. u. Zus. d. Humus 1032.
Rimini (E.), Isocampher 331. — Neue Unterss. in d. Camphergruppe 331.
Rinn (F.), Rubin u. Chromverbb. 207. — Modifikationsänderung d. Boracits 738. — Mikroskop im chem. Laboratorium [1140].
Rivière (Ch.), Refraktionskoeffizient und Dispersion d. Broms 1097.
Roberts-Austen (W.), Die Diffusion v. Gold in festem Blei 1148.
Roberts-Austen (W.) u. Rose (T. K.), Legierungen d. Goldkupferreihe 1148.
Robertson (J.), siehe: Duden (P.).
Rocques (X.), Polarimetrische Best. von Zucker in Wein 69. 291.
Rodewald (H.), Quellungs- u. Benetzungserscheinungen 180.
Rodewald (H.) u. Kattein (A.), Spez. Wärme d. Weizenstärke 180. — Natürl. u. künstl. Stärkekörner 180.
Röhr (C.) u. Haupt (F.), Herst. v. Seifen für d. Papierleimung 1144*.
Röhrig (A.) u. Treumann (J.), Verh. v. Magnesiasalzlsgg. bei Ggw. v. kohlensaurem Kalk unter Druck 419.
Rössing (A.), Fischkonserven 206.
Rössler, siehe: Deutsche Gold- etc.
Rössler (H.), Verh. d. Rhodiums in Edelmetalllegierungen 717.
Rogers (A.) u. Mitchell (F. H.), Darst. v. blauem Molybdänoxyd u. metallisch. Molybdän 366.
Rogers (H. F.), siehe: Allen (E. T.).
Roggats (H.), siehe: Willgerodt (C.).
Rogóyski (G.), Konservierung u. relativer Wert d. Stalldüngerstickstoffs 776.
Rohland (P.), Hydratationsrkk. 1138.
Rohm (K.), Bromderivate d. homologen Phloroglucine 565.
Rohn (S.), Kornhefe als Nahrungs- u. Genufsmittel 1281.
Rojahn (W.), siehe: v. Soden (H.).
Rolffs & Co., Basische Farbstoffe auf Azofarbengrund 1300*.
Roman (Th.) u. Delluc (G.), Nachw. v. Urobilin im Harn 498. — Ggw. v. Zink in gewissen Alkoholen 1008.
Romberg (H.), siehe: König (J.).
Rontschewsky (J.), Elektrolytische Zinkgewinnung 450.
Roozeboom (H. W. B.), Erstarrungspunkt d. Mischkrystalle zweier Stoffe 555. — Umwandlungspunkte bei den Mischkrystallen 555. — Eisen u. Stahl vom Standpunkte d. Phasenlehre 706.
Rosauer (O.), Ruymbeke'sches Glycerinverfahren 356. — S.: Freundlich (J.).
Rose (T. K.), s.: Roberts-Austen (W.).
Rosenbusch (H.), Krystallographische Unters. d. Stickstoffmetalle 806.
Rosenheim (A.), Osmium 527.
Rosenheim (A.) u. Steinhäuser (S.), Die unterschwefligsauren u. schwefligsauren Alkalidoppelsalze d. Silbers und Kupfers 713. — Doppelverbb. v. Ammoniumthiosulfat mit Silber-Kupferhalogenüren 715.
Rosenheim (O.), siehe: Tunnicliffe (F. W.).
Rosenstein (W.), Contribution à l'étude des relations entre la constitution chim. et l'action physiologique des dérivés alkylés des Alcaloides [604].
de Rossi (G.), Best. d. Mauerfeuchtigkeit 61.
Rost, siehe: Peters.
Roth (W. A.), Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring 415.
Rothmund (V.), Änderung d. Löslichkeit durch Salze 5.
Rotschy (A.), siehe: Pictet (A.).
Rowland (S.), siehe: Macfadyen (A.).
Rubner (M.), Zers. von Fetten und Fettsäuren im Boden 735.
Rudolph (Ch.), Darst. basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin 303*. — Darst. v. Dioxy-α-naphtochinolin 461*. — Darst. basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin u. Nitrosoverbb. sekundärer aromatischer Amine 547*.
Rudolph (P.), siehe: Autenrieth (W.).
Rudorf (G.), siehe: Ramsay (W.).
Ruegenberg (M. J.) u. Smith (E. F.), Trennung v. Wolfram- u. Molybdäntrioxyd 1293.
Rügheimer (L.), Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin 192. — Py-Benzylisochinoline 268. — Konst. d. Hippuroflavins 573.
Rügheimer (L.) und Fehlhaber (F.), Homologe d. Hippuroflavins 571.
Ruff (O.), Jodstickstoff 1255. — Siehe: Fischer (E).
Ruff (O.) u. Ollendorff (G.), Abbau d. d-Galaktose u. v. Milchzucker 242.
Ruffin (A.), Handelspepsine und deren Prüfung 877.
Ruggeri (R.), siehe: Tortelli (M.).
Ruhemann (S.) und Beddow (F.), Kondensation v. Phenolen mit Phenylpropiolsäureester 247. 630. — Einw. v. Phenolen auf Phenylpropiolsäureester u. Acetylendicarbonsäureester 764. 1210.
Ruhemann (S.) u. Stapleton (H. E.), Kondensation v. Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und β-Ketonsäureestern 92. 477. — Kondensation v. Phenolen mit Estern d. Acetylenreihe 964. 1232.
Rupp (E.), Jodometrische Best. v. Wasserstoffsuperoxyd 213. — Eine mafsanaly-

Digitized by Google

tische Bestimmungsmethode d. Quecksilberchlorids 213. — Chlornachw. in offizineller Benzoësäure 780.
Ruppel (W. O.), Die Proteïne [788].
Ruppin (E.), Best. d. oxydierbaren Substanzen im W. 1088.
Russig (F.), Orthocarbonsäuren d. α- u. β-Hydronaphtochinons 677.
Ryba (F.), Genesis d. Chromeisenerzlagerstätten bei Kraubat 1288.

Sabatier (P.) und Senderens (J. B.), Hydrogenation d. Acetylens bei Ggw. v. Kupfer 167. — Hydrogenation d. Acetylens 168. — Hydrogenation des Äthylens in Ggw. verschiedener reduzierter Metalle 240. — Hydrogenation d. Acetylens u. Äthylens in Ggw. von fein verteiltem Platin 312. — Wirkung verschiedener fein zerteilter Metalle auf Acetylen u. Äthylen 465. — Einw. v. reduziertem Nickel auf Acetylen 528.
Sachs (F.), Kondensationsprodukte aus p-Nitrosoverbb. aromatischer Amine u. Methylenverbb. 407*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Nitrosoverbb. von Aminen- u. Methylenverbb. 1224*.
Sagrebin (W.), Geschwindigkeitskonstanten d. Bildg. d. einfachen Äther 415.
Salamon (A. G.) und Goldie (E. N.), Fabrikation v. Karamel 40.
Salfeld (A.), siehe: Tacke (B.).
Salge: siehe: Stoeltzner.
Salkowski (E.), Praktikum d. physiol. u. patholog. Chemie [72]. — Best. der Oxalsäure u. das Vork. v. Oxalursäure im Harn 130. — Entstehung und Ausscheidung d. Oxalsäure 131. — Erwiderung 647. 1296. — Gärung d. Pentosen 920.
Salmoni (L.), siehe: Piccinini (A.).
Salomon (E.), siehe: Coehn (A.).
Saltet (R. H.), Reduktion v. Sulfaten in Brackw. d. Bakterien 1159. 1282.
Salvadori (R.), Erkennung d. hydrolytischen Dissociation mit Hilfe d. elektrischen Leitfähigkeit 888.
Samelson (M.), siehe: Friedheim (C.).
Samoilow (J.), Optische Eigenschaften d. Guajakols 25.
Samtleben (A.), Lichtstärke d. Auerlichts 601.
Sand (J.), siehe: Hofmann (K. A.).
Sanders (W. M.), siehe: Wheeler (H. L.).
Sanderson (Th. C.), Herst. v. Bleiweifs 608*.
Saposchnikow, siehe: Ssaposhnikow.
Sargent (G. W.), Best. v. Kohlenstoff in Eisen od. Stahl 144.
Sarrau (E.), Theorie d. Explosionskörper 1227.
Sarthou (J.), Eine aus Schinus molle gewonnene Oxydase 53. — Die Rolle, welche das Eisen bei der Schinoxydase zu spielen scheint 390. — Schinoxydase 640.
Satie, siehe: Jeancard.
Sauer (F.), Altmachen alkoholischer Fll. 229*. — Malzextrakt 1221*.
Saulmann (F.), Thiazoline u. Oxazoline 910.
Saunders (A. P.), Die allotropen Formen d. Selens 807.
Saur (K.), Volt-Ampère-Watt-Pferdestärke [1219].
Saurel (P.), Zwei Theoreme v. Gibbs 4. — Sur d'équilibres des Systemes chimiques [1219].
Scacchi (E.), Krystallogr. Unters. organ. Verbb. 26. — Krystallform org. Verbb. 26.
Schaefer (F.), Die neuen Konkurrenten d. Steinkohlengases [72].
Schaefer (H. F. B.), Fabrikation von Sauerstoff 354.
Schär (E.), Natur d. Klunge'schen Aloërkk. 214.
Schall (C.), Bühler (K.), Michaelis (O.), Schmidt (G.) u. Daiber (A.), Phenylhydrazocarbo- u. -dicarbodiimin 49.
Schanderl (H.), Pasteurisieren v. Bier 829*.
Schaposchnikow, s.: Ssaposhnikow.
Schul (K.), siehe: Altschul (M.).
Scheibe (R.), Arsenikalkies aus d. Radauthale im Harz 542.
Scheid (B.), Darst. von krystallisiertem Silicium 551*.
Schellhorn (B.), siehe: Lindner (P.); siehe: Windisch (W.).
Schenck (R.), Ermittelung d. Umwandlungspunktes monotropdimorpher Körper 6.
Schenke (V.), Thomasschlackenmehl 1184.
Scheschong (A.), Herst. von Kaffeekonserven 829*.
Scheulen (F. W.), Veredelung v. Textilfasern 295*.
Schiavo-Leni (F.), siehe: Grassi (G.).
Schierbeck (N. P.), Variabilität d. Milchsäurebakterien mit bezug auf d. Gärthätigkeit 1159.
Schiff (H.), siehe: Wohl (A.).
Schild (H.), Verkokungsverfahren 607*.
Schimmel & Co., Ätherische Öle 969.
Schimper (A. F. W.), Anleitung zur mikroskopischen Unters. der vegetabilischen Nahrungs- und Genufsmittel [926].
Schindelmeiser (J.), Verh. d. Morphinchlorhydrats im Bittermandelw. 877. — Siehe: Kondakow (J.).
Schjerning (H.), Quantitative Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïnfällungsmittel 1132.
Schlagdenhauffen u. Reeb, Ein neues Glucosid aus Erysimum-Samen 1278.
Schlein (L.), Vergleich d. deutschen u.

Digitized by Google

englischen Vorschriften für Denaturierungsholzgeist 825.
Schloessing (Th.), Löslichkeit von Tricalciumphosphat in d. Bodenwässern bei Ggw. v. Kohlensäure 419. — Phosphorsäure in Ggw. gesättigter Lsgg. v. Calciumdicarbonat 523. — Gaswechsel zwischen d. ganzen Pflanzen u. d. Atmosphäre 1280.
Schlossberg (S.), γ-Brom-α-indon 869.
Schlotterbeck (J. O.), Adlumia cirrhosa, eine neue Protopin liefernde Pflanze 876. — Das Alkaloid aus Adlumia cirrhose 1123. — Siehe Murrill (P).
Schmalzhofer (F. X.), Kondensation v. Acetaldehyd mit Propionaldehyd 1009.
Schmelck (L.), App. zum Abtreiben ohne Muffel 353.
Schmerber (H.), Recherches sur l'emploi des Explosives [1140].
Schmidt (E.), Ketonbasen 581.
Schmidt (G.), siehe: Schall (C.).
Schmidt (L. M.), Principles and Practice of artifical Ice-making and Refrigeration [457].
Schmidt (O.), Elektrolyse v. W. 606*. — Siehe: Bamberger (E.).
Schmidt (P.), siehe Wislicenus (J.).
Schmidtmann, Rückblick auf d. Stand der Städteassanierung im verflossenen Jahre 205.
Schmidtmann, Proskauer u. Stooff, Versuchsreinigungsanlage für städtische Spüljauche 204.
v. Schmoelling (L.), Cedernnufsöl 985.
Schneidemühl (G.), Die animalischen Nahrungsmittel [926].
Schneider (A.) u. Süfs (P.), Handkommentar zum Arzneibuch für d. deutsche Reich [926].
Schneider (M.), Leitfaden d. organ. Chemie [457]. — Prüfung d. Himbeersaftes 594.
Schoen (C.), Disulfitfarben 748.
Schoen (M.), Herst. photographischer Bilder mittels diazotierter o-Amidosalicylsäure 605*.
Schoenbein, Der Baseler Chemiker Schoenbein [457].
Schöndorff (B.), Harnstoffgehalt der Frauenmilch 345. — Burian und Schur 345.
Schöndorff (B.) u. Offergeld (H.), Entstehung von Glykogen aus Eiweifs 921.
Schönrock (O), Abhängigkeit der spez. Drehung d. Zuckers von d. Temperatur 361.
Scholl (R.) u. Nörr (W.), Einw. von Bromcyan auf Dimethyl- u. Diäthylanilin 193. — Einw. v. Bromcyan auf Phenole 194.
Schollmeyer (G.), Reinigung v. Zuckersäften durch Elektrodialyse 230*.
Scholz (M.), Best. der Alkaloide mittels titrierter Jodlsg. 214.
Scholtz (M.) u. Müller (H.), Stereoisomere α-Phenyl-α'-methylpiperidine 1117.
Schoop (P.), Elektrische Bleicherei [926].
Schott, siehe: Lepsius.
Schroeder u. Stadelmann, Darst. von Eisenoxyd u. anderen Metalloxyden 798*.
Schroeder (E.), siehe: Muthmann (W.).
Schroeder (G.), Fernandez-Krug (P.) u. Hampe (W.), Aufschliefsen v. Phosphaten 1094*.
Schroeder (M.), siehe: Aktiengesellschaft für Zinkindustrie.
Schroeter (E.) u. Peschkes (M.), Neue Hydroxylaminabkömmlinge d. Ameisensäure 367.
Schryver (S. B.) u. Lees (F. H.), Morphin 340. 635.
Schucht, App. zur Vorausbest. d. Rückganges in Superphosphaten 820. — Phosphate 138.
Schüpphaus (R. C.), Sensibilisierung v. Papier 223.
Schütte (W.), Nachw. v. Wurstgift 744.
Schütz (E.) u. Huppert, Quantitative Verhältnisse bei d. Pepsinverdauung 132.
Schütz (J.), Pepsinwrkg. 686.
Schukow (J.), Optische aktive Substanzen d. Dessauer Melasseschlempe 948. — Verbb. und Eigenschaften der Trehalose 948.
Schultze (A.), Benzoylverbb. der bei der Spaltung d. Eiweifsköaper entstehenden Amidosäuren 468.
Schulz (F. N.) u. Ditthorn (F.), Galaktosamin 129.
Schulze (E.), Arginin 179. — Umsatz d. Eiweifsstoffe in d. lebenden Pflanze 916.
Schuhmacher (A.), siehe: Edinger (A.).
Schumburg, Gewinnung keimfreien Trinkw. durch chem. Zusätze 58. — Darst. keimfreien Trinkw. 203.
Schumacher (Th.), siehe: Ramm (E.).
Schunck (C. A.), siehe: Marchlewski (L.).
Schunck (E.), Indikan 1022.
Schur (H.), siehe: Burian (R.).
Schuyten (C.), Zers. d. Jodoforms 1007.
Schwabe (G.), siehe: Michaëlis (A.).
Schwantke (A.), Krystallform d. Histidins 465. — Krystalle aus Taubenblut 486.
Schwartz (Y.), Herst. v. rauchschwachen Magnesiumfeuerwerkssätzen 608*.
Schwarz (Ph.), siehe: Zinke (Th.).
Schweifsinger (O.), Trockenglas 753.
Schweitzer (R.), siehe: Bleisch (C.).
Schwickerath (K.), Reinigung v. aus Hefe hergestellter Rohnukleïnsäure 653*.
Scudder (H.), siehe: Mulliken (S. P.).
Sebelien (J.), Entschwärzung der durch

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff angegriff. Emailleschilder auf Reagenzienflaschen 409.
Sébillot (A.), Darst. w. Schwefelsäuren 227*.
Šebor (J.), Kohlehydrate d. Carragheenmooses 846.
Seeber (O.), Herstellung von Salmiakseife 1043*.
Seegen (J.), Die Zuckerbildg. im Tierkörper [72].
v. Seelhorst (C.), Einfl. d. Wassergehalts d. Bodens auf d. Entwickelung d. Pflanzen 201.
v. Seelhorst (C.), Georgs (N.) und Fahrenholtz (F.), Einfl. des Wassergehalts u. d. Düngung d. Bodens auf d. Produktion u. Zus. v. Futterpflanzen 1087.
Seidel (H.), Raffination v. Speiseöl 393. — Kalkfreies Lignorosin 451. — Sulfitcelluloseablauge 826. — Siehe: Blumenfeld (S.).
Seifart (A.), siehe: v. Kostanecki (S.).
Sell (L.) u. Co., Darst. eines Kondensationsprod. aus Saligenin u. Gerbsäuren 650*.
Sell (W. J.) u. Dootson (F. W.), Chlorderivv. d. Pyridins 110. 482.
Sellenscheidt (C.), Wasserfilter 927*. — Filterelemente 927*.
Semmler (F. W.), Pseudo- u. Orthoklasse d. Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone etc. 93. — Carvotunaceton, Tanaceton u. Terpenon $C_{10}H_8O$ 966.
Senderens (J. B.), siehe: Sabatier (P.).
Servant, siehe: Oechsner de Coninck.
Sestini (F.), Die kaolinisierende Einw. d. Wurzeln auf d. Feldspate im Erdreich 138.
Seubert (K.), Jodometrische Best. der Chromsäure 1291. — Siehe: Landoldt (H.).
Seubert (K.) u. Henke (A.), Einw. v. Kaliumdichromat auf Kaliumjodid bei Ggw. v. Schwefelsäure 1291.
Severin (E. C.), Dichlorphtalsäuren 30. — Kondensationsprodd. des Dichlorphtalsäureanhydrids mit Diäthylanilin 763. — Darst. d. Dichlordialkylamidoanthrachinone 102.
Seyboth (J. L.), Abgekühltes Fleisch 1044*.
Seyda (A.), Best. d. flüchtigen Fettsäuren in Butter 785.
Seyewetz (A.), Verbb. d. basischen Farbstoffe mit d. sauren Farbstoffen 264. — Zus. d. Verbb. d. Fuchsins mit den ihrer Konst. nach sauren Farbstoffen 333. 575. — Verbb. aus Fuchsin mit sulfonierten Azofarbstoffen 727. — Verbb. der sauren Farbstoffe mit basischem Chromophor mit Fuchsin 1107.
v. Seyfried (E.), Tephrit 815.
Shedden (F.), Zus. v. Berberinphosphat 538. — Siehe: Power (F. P.).
Shenstone (W. A.), Elements of inorganic Chemistry [1140].
Sherman (H. C.) und Hyde (H. S. J.), Best. d. Phosphorsäure 1085.
Shoffstall (A. S.), siehe: Pond (F. J.).
Shukoff (A. A.) und Pantjuchoff (N. S.), Paraffin in russischer Naphta 224.
Sieber (N.), Umikoff'sche Rk. in d. Frauenmilch 685.
Siegfeld (M.), siehe Vieth (P.).
Siegfried (M.), Antipepton 1157.
v. Sigmond (A.), Stoffaufnahme zweier Kulturpflanzen 1087.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silberrad (O.), Chemie d. Hydrotetrazine u. Triazole 982. — Hydrotetrazine und Triazole 1247.
Silberstein (E.), Kondensationsprodd. d. Phenyldimethylpyrazolons 654*.
Silva, siehe: Ferreira da Silva.
Simon (L. J.), Neues pyrogenes Prod. d. Weinsäure 1067. — Isopyrotritarsäure 1068. — Stereochemie d. Stickstoffs 1150.
Simonis (H.), Krystallformen v. Kondensationsprodd. der Mandelsäure mit Naphtol u. Resorcin 1017.
Simonis (H.) u. Wenzel (G.), Tribromcumarin u. Derivv. desselben 329.
Sisley (P.), siehe: Cazeneuve (P.).
Sjögren (H.), Fund v. gediegenem Silber, Quecksilber, Amalgam u. Zinnober in d. Salagrube 352.
Sjollema (B.), Wrkg. v. Senföl aus Rapskuchen 592.
Skraup (Z. H.), Copony (H.) und Medanich (G.), Konst. d. β-Isocinchonins 635.
Skraup (Z. H.) u. Zwerger (R.), α- u. β-Isocinchonin 636.
Smedley (I.), Benzilanilinsulfonsäuren 371.
Smiles (S.), Eine optischaktive Sulfinbase 960. 1208.
Smith (A. W.), siehe: Jones (H. C.),
Smith (E. F.), siehe: Mersbacher. — Siehe: Ruegenberg (M. J.).
Smith (H. M.), siehe: Leonard (N.).
Smith (J.) & Sons u. Leach (W.), Gewinnung d. Fettes u. d. Pottasche aus den Waschlaugen der Wollwäschereien 752*.
Smith (R. G.), Knötchenorganismus der Leguminosen 58.
Smits (A.), Raken (H.) und Terwogt (P. C. E. M.), Volum. Best. v. Kohlenoxyd im Leuchtgas 989.
Snape (H. L.), Racemische und optischaktive Formen d. Isoamarins 105. 481.
Soave (M.), Angebliche Flüchtigkeit d. Kalomels bei einer Temperatur v. 37° 1147.
Soch (Ch. A.) u. Oenslager (G.), Kon-

Digitized by Google

densation des Nitromalonsäurealdehyds mit Ketonen u. Ketonsäuren 560.
Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Umwandlung von substituierten Amidobenzylbenzoësäuren in substituierte Amidoanthrachinone 655*. — Umwandlung der Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure 655*. — Darst. substantiver schwarzer Farbstoffe 797*. — Umwandlung d. Äthylbenzylamidobenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon 883*. — Umwandlung d. Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon 884*. — Apfelmost 1221*. — Fixieren v. Schwefelfarbstoffen 1250*.
Société chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Darst. v. Doppelsalzen d. Wismuts mit Milchsäure u. Gerbsäuren 551*. — Nitro-m-toluylaldehyde 751*.
Société délainage, Färben von Leder 1300*.
Société française de coleurs d'aniline de Pautin, Darst. v. direkt färbenden Baumwollfarbstoffen 931*.
Société marseillaise d'hygiène publique et de desinfection, Desinfektion mittels Formaldehyddämpfen 932*.
Sodeau (W. H.), Zers. v. Chloraten 84.
v. Soden (H.), Bestandteile d. ostindischen Sandelholzöles 478.
v. Soden (H.) u. Rojahn (W.), Das Sesquiterpen d. Ingweröles 97. — Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl 263. — Vork. des Phenyläthylalkohols in Rosenöl 1240. — Bestandteile d. westindischen Sandelholzöles 1274.
Soltsien (P.), Welmans'sche Rk. zum Nachw. pflanzlicher Öle 289.
de Somzée (L. et C.), Les Précurseurs de Nernst [457].
Sonneborn (H.), siehe: Foerster (F.).
Southerden (F.), s.: Streatfeild (F.W.).
Speroni (C.), siehe: Betti (M.).
Spiegel (L.), p-Nitrophenol als Indikator 993.
Spilker (A.), siehe: Kraemer (G.).
Spindler (W.), siehe: Kühn (B.).
Spiro (K.), Eiweifskoagulation 684.
Spitta (O.), Verunreinigung und Selbstreinigung d. Flüsse 1160.
Spitzer (O.), Einw. v. Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine 1108.
Sprankling (C. H. G.), s.: Bone (W. A.).
Sprenger (G.), siehe: Curtius (Th.).
Spring (W.), Flockung getrübter Mittel 805.
Springer (L.), siehe: v. Georgievics (G.).
Spurr (J. E.), Skapolithfels 1185.
Ssaposhnikow (A. W.), Zustand d. salpetrigen S. in wss. Lsgg. 708.
Ssaposhnikow (W.), Neue blaue Farbstoffe aus d. Reihe d. Thiazine 340.
Ssyrotschkin, siehe: Bischoff (C. A.).
Stadelmann, siehe: Schroeder.
Stange (M.), siehe: Holde (D.).
Stapleton (E.), siehe: Ruhemann (S.).
Stassano (H.), Verbb. d. Nukleïne mit Metallverbb., Alkaloiden und Toxinen 389. — Bildg. d. Hämoglobins 587.
Staudenmaier (L.), Graphit 542.
Stechele (F.), siehe: v. Braun (J.).
Steele (B. D.), siehe: Collie (J. N.).
Steiger (G.), siehe: Clarke (F. W.).
Stein (H.), Erfahrungen über Fersan 1286.
Steinhäuser (S.), s.: Rosenheim (A.).
Steinweg (C.), siehe: Kugel (M.).
Steller (W.), Synthese d. 1,8-Diaminooktans aus d. Azid d. Sebacinsäure 1064.
Stelzer (W.), App. zur elektrolytischen Herst. v. Bleichfl. 510*.
Stenz (A.), siehe: v. Walther (R.).
Stephan (K.), siehe: Walbaum (H.).
Stern (M.), siehe: Tafel (J.).
Sternitzki (G.), Herst. photographischer Bilder mit Metallglanz 605*.
Steudel (H.), Konst. d. Thymins 1152.
Stevens (H. P.), siehe: Chattaway (F. D.).
Stewart (R. W.), siehe: Briggs (W.).
Stewart-Remington (J.), siehe: Grofs (Ch. F.).
Stieglitz (J.), Vorlesungsversuche, um Gleichgew. u. Dissociation zu zeigen 8.
Stieglitz (J.) u. Mac Kee (R. H.), Methylisoharnstoff 40.
Stielmann, siehe: Bischoff (C. A.).
Stift (A.), Die Krankheiten d. Zuckerrübe [926]. — Siehe: Fürth (R.). — Siehe: Strohmer (F.).
Stobbe (H.), Umlagerung gefärbter ungesättigter Dicarbonsäuren 561.
Stock (A.), siehe: Moissan (H.).
Stockhausen (J.), Gelatineart. Seife 1220*.
Stocký (A.), siehe: Hanuš (J.).
Stöckhardt (A.), Schule d. Chemie [1219].
Stöckl (K.) und Vanino (L.), Kolloidale Metalllsgg. 555.
Stöffler (E.), Pierres silico-calcaires [1220].
Stoeltzner u. Salge, Vork. von eigentümlichen Krystallen in d. Knochen v. mit Nebennierensubstanz behandelten rachitischen Kindern 346.
Stoermer (R.), Synthesen u. Abbaurkk. 1071. 1079.
Stoermer (R.) u. Boes (J.), Cumarone im Teer 1243.
Stoermer (R.), Richter (O.) u. Grälert (K. P.), Einw. v. Halogenen auf Cumaron 1077.
Stoffel (F.), siehe: Zincke (Th.).
Stokes (H. N.), siehe: Hillebrand (W. F.); siehe: Merrill (G. P.).

Digitized by Google

Stoklasa (J.), Neue Probleme d. Bodenimpfung 282.
Stoklasa (J.), Duchacek (F.) u. Pitra (J.), Einfl. d. Bakterien auf d. Knochenzers. 773. 1028.
Stolle (F.), Zus. d. finnischen Moosbeere 343. — Karamel 401. — Filterversuche 1299. — Knochenkohle 1299.
Stollé (R.) und Benrath (A.), Metallverbb. d. Dibenzoylhydrazins 192.
Stooff, siehe: Schmidtmann.
Storch, siehe: Moscheles.
Storer (F. H.). Sind in den Prodd. der Hydrolyse des Holzes v. Baumstämmen noch andere Zuckerarten vorhanden, als Xylose u. Dextrose? 1068.
Stortenbeker (W.), Löslichkeit v. hydratierten Mischkrystallen 309.
Stoutjesdijk (B.), siehe: Massee (A.).
Stransky (S.) u. Gurwitsch (A.), Das Ragosindestillationsverf. 221. 222.
Strasser u. Gahl, Gaspolarisation im Bleiakkumulator 362.
Straufs (E.), Aminopropanol-2,1) u. Aminobutanol-(2,3) 1098. — Siehe: Hofmann (K. A.).
Streatfeild (F. W.), s.: Meldola (R.).
Streatfeild (F. W.) und Southerden (F.), Laboratoriumsapp. 753.
Strecker (K.), siehe: Gattermann (C.).
Strecker (W.), siehe: Precht (J.).
Street (E. A. G.), Elektrolytische Darst. v. Chromoxyd 151*.
Streiff (E.), Zus. d. Phonographen- und Graphophoncylinder 1041.
Streintz (F.), Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff u. Graphit 553.
Striegel (A.), siehe: Kellner (O.).
Strohmer (F.), Blutmelasse 135.
Strohmer (F.), Briem (H.) u. Stift (A.), Rübensamenzucht mittels sogen. Stecklinge 354. — Mehrjährige Zuckerrüben u. deren Nachzucht 824.
Stroppa (C.), siehe: Vitali (D.).
Stubbs (F.), siehe: Martino (F. W.).
Stuber (E.), Krystallographische Unterss. organ. Verbb. 759.
Stuchlik (L.), Papaverinol 1181.
Stürcke (H. E.), Verwertung d. Calciumcarbonatrückstände bei der Ätzalkalifabrikation 608*.
Stützel (L.), siehe: Muthmann (W.).
Sudendorf (Th.), siehe: Michaelis (A.).
Sudre (Ch.) u. Thierry (Ch. V.), Gewinnung d. Glycerins 1047*.
Süfs (P.), Prüfung v. offizineller Benzoësäure auf Chlorgehalt 545. — Salicylsäurenachweis in d. Milch 545. — Nachw. v. Natriumcarbonat in d. Milch 596. — Siehe: Schneider (A.).
Suiffet (Th.), Unters. d. Schilddrüse vom Hammel 486.
Šulc (O.), Das elektrolytische Silbersuperoxyd 422.
Sumuleanu (C.), siehe: Pschorr (R.).
Suzuki (U.), Arginin 126. — Bildg. von Arginin in d. Coniferen 126. — Können Sr u. Ba Ca ersetzen? 126.
Swarts (F.), Fluorderivate des Toluols 667.
Szanecki (J.), siehe: Meyer (R.).
v. Széll (L.), siehe: Kosutány (Th.).

Tacconi (E.), Wulfenit v. Sarrabus 137.
Tacke (B.), siehe: Minssen (H.).
Tacke (B.), Immendorf (H.), Salfeld (A.) u. Wolff (F.), Wrkg. v. gebranntem Kalk und Mergel auf Sandboden 642.
Täuber (C.), Krystallographisch-optische Unterss. 758.
Täuber (E.) und Walder (F.), Direkte Nitrosierung eines primären aromatischen Amins 433. — Bismarckbraun 1107.
Tafel (J.), Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lsg. 411. 553.
Tafel (J.) u. Stern (M.), Reduktion von Succinimiden zu Pyrrolidonen 426.
Takano (S.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Talanzeff (S.), Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure 1264.
Talbot (H. P.), siehe: Wislicenus (J.).
Talma (S.), Unters. d. Säuresekretion d. Magens 346.
Tambor (J.), siehe: Czajkowski (J.).
Tanatar (S.), Verbrennung d. Gase 1169.
Tanatar (S.) u. Klimenko (B.), Salzbildg. in alkoholischer Lsg. 937.
Taverne (H. J.), Methyläther, Amid u. Löslichkeit d. Silbersalzes d. Rechtsvaleriansäure 36.
Taylor (A. E.), Dampfdruckbeziehungen in Gemischen zweier Fll. 235. 757. — Die pathologischen Fette 347.
Taylor (R. L.), Einw. v. Jod auf Alkalien 86.
Ter Meulen (H.), Glucoside, welche Senföle enthalten 104. — Siehe: Hoogewerff (S.).
Termier (T.), Prasem v. Lazer 817. — Roter Apatit 817. — Epidot und Zoisit 817.
Ternájgó (L.), Neue Darst. d. p-Pyridindicarbonsäure und Derivv. derselben 482.
Terwogt (P. C. E. M.), siehe: Smits (A.).
Testoni (G.), Krystallinische Verbb. in d. Galangawurzel 1273.
Tetmajer (L.), Prüfung v. Bausteinen [1220].
Teyxeira (G.) u. Ferruccio (B.), Natürl. u. künstl. Pfeffer 736.

Digitized by Google

Thaeter (K.), Quantitative Best. d. Santonins 647.
Thalwitzer (R.), Erzeugung von Rufs 295*.
The American Graphophone Comp., Darst. einer Phonographenmasse 231*.
The Clayton Aniline Co., Lim., Farbstoffe d. Stilbengruppe 703*. — Farbstoffe d. Stilbenreihe 708*.
The General Elektrolytic Parent Comp., Lim., Elektrodeneinrichtung 995*.
Theisen (E.), Verdampfen u. Destillieren von Fll. 791*. — Reinigung von Gasen 826*.
Thiel (A.), Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren 75. — Siehe: Küster (F. W.).
Thiele (H.), Fehlerquelle beid. Verb. v. Bürettenschwimmern 1. — Geschwindigkeit u. Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe 409.
Thiele (H.) u. Richter (R.), Titerstellung d. Normalsäuren 64.
Thiele (J.), Räumliche Deutung d. Partialvalenzen 237.
Thiele (J.) u. Eichwede (H.), Einw. v. Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole 373.
Thiele (J.) u. Winter (E.), Einw. v. Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone 374. — Oxydationen bei Ggw. v. Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure 376.
Thierfelder, siehe: Günther.
Thierfelder (H.), siehe: Woerner (E.).
Thierry (Ch. V.), siehe: Sudre (Ch.).
Thomas (V.), Best. d. Thalliums 65.
Thomas-Mamert (R.) u. Weil (S.), Einw. v. Cyanwasserstoffsäure auf Ketipinsäureester 175. — Kondensation d. Ketipinsäureesters mit d. o-Diaminen 175.
Thomaschewski (P.), siehe: Lohse (O.).
Thoms (H.), Cascarillöl 574.
Thorpe (J. F.), Konst. d. Natriumcyanessigsäureesters u. Methylnatriumcyanessigsäureesters 38. 466.
Thorpe (J. F.), siehe: Howles (F. H.); siehe: Perkin jr., (W. H.).
Thorpe (J. F.) u. Young (W. J.), α-α-, β-β-Tetramethylglutarsäuren 38. 466.
Thoulet (J.), Fixierung des in W. suspendierten Thons durch d. porösen Körper 207.
Thudichum (G.), siehe: Dibdin (W. J.).
Thudichum (J. L. W.), Wissenschaftliche u. ethische Fragen d. biologischen Chemie 486.
Thugutt (S. J.), Zeagonit 737.
Tiemann (F.), siehe: Mahla (F.).
Tiemann (F.) u. Kerschbaum (M.), Pinolsäure u. deren Umwandlungsprodd. 968. — α-Campholytsäure 1175.
Tiemann (F.), Kerschbaum (M.) und Tigges (H.), Die beiden Campholytsäuren u. die Lauronolsäure 1175.
Tiemann (F.), Lemme (G.) u. Kerschbaum (M.), Eine eigentümliche Aufspaltung d. Campherringes 1177.
Tiemann (F.) u. Tigges (H.), Lauronolsäure 1176. — Konst. d. β-Camphernitrilsäure 1178.
Tigges (H.), siehe: Tiemann (F.).
Tingle (A.), Rk. v. Anilin mit ungesättigten Verbb. 563. — Neue Synthese sekundärer Amine 850.
Tischler (E.), Kondensation v. o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure 1022.
Tissandier (M.), La Pratique expérimentale radiographique [649].
Toldt (F.), siehe: Jüptner (H. v.)
Tolloczko (S.), siehe: Bruner (L.).
Tombeck (D.), Verbb. v. Metallsalzen mit aromatischen Aminen 1152.
Tompkins (H. K.), siehe: Dreaper (W. P.).
Torré (L.), Färbung d. Weines 747.
Torrey jr. (J.) u. Black (O. F.), Derivv. d. α-Nitro-β-dinitropropionaldehyds 1262.
Tortelli (M.) u. Ruggeri (R.), Jodzahl d. Fettsubstanzen 598. — Das Öl und der Talg v. Stillingia sebifera 1295.
Tortorici (R. O.), Einw. v. Stickstofftetroxyd auf Chinondioxime 325. — Dimethylpyrondicarbonsäureester 335. — Pyrongruppe 635.
Toula (F.), Lehrbuch d. Geologie [1140].
Touren (Ch.), Löslichkeit eines Gemisches v. Salzen mit einem gemeinsamen Son 4. 515.
Tower (O. F.), Fällung d. Sulfide und Natur d. Tartrate v. Nickel u. Kobalt 743.
Townsend (J. S.), Diffusion von Ionen in d. Luft, die durch radioaktive Stoffe erzeugt sind 1172.
Trabert (H.), siehe: Marckwald (W.).
Trasciatti (D.), siehe: Balbiano (L.).
Traube (W.), Darst. eines Guanidin- u. eines Pyrimidinderiv. 1168*. — Der synthetische Aufbau d. Harnsäure, d. Xanthins, Theobromins, Theophyllins u. Caffeïns 1204.
Treff (W.), siehe: Duden (P.).
Tretzel (F.), Beurteilung d. Medizinalweine 279.
Treumann (J.), siehe: Röhrig (A.).
Treupel (G.) u. Edinger (A.), Untersa. über Rhodanverbb. 347.
Treutler (G.), siehe: Kunckell (F.).
Trevor (J. E.), Entropietheorem 834. — Entropie u. Wärmekapazität 834. —

Digitized by Google

Beziehungen zwischen thermodynamischen Fundamentalfunktionen 1171.
Trillat (A.), L'Industrie chim. en Allemagne [604].
Troeger (J.) u. Ewers (E.), Alkylthiosulfonierte Acetessigester 178.
Tröger (J.) u. Meine (W.), Quantitative Best. d. Zuckers im diabetischen Harn 215.
Trotmann (S. R.), Elementary inorganic Chemistry [457].
Trowbridge (P. J.), Abkömmlinge d. Strychnins 269.
Truchon, Neuer Farbstoff für Rotweine 691.
Tscherdynzew (W.), siehe: Markownikow (W.).
Tschernik (G.), Zus. eines Gadolinits aus Batum 349.
Tschirch (A.), Harze u. Harzbehälter [457]. — Coniferenharze 1241.
Tschirch (A.) u. Brüning (E.), Harzbalsam v. Abies canadensis 970. — Sekrete 1270.
Tschirch (A.) u. Hiepe (E.), Senna 871.
Tschirch (A.) u. Kritzler (H.), Aleuronkörper 585.
Tschirch (A.) u. Polacco (R.), Früchte v. Rhamnus cathartica 878.
Tschirch (A.) u. Weigel (G.), Sekrete 583. 862. — Lärchenterpentin 533. 861. — Harzbalsam v. Abies pectinata 862.
Tschirner (F.), siehe: Bamberger (E.).
Tschugaeff (L.), Thujen 1239.
Tsuruta (K.), Beeinflussung d. thermoelektrischen Eigenschaften d. Eisens durch Torsion 514.
v. Türin (V.), Wechselwrkgg. d. Ionenladungen 618.
Tulleken (E. J.), Indigo en zijn onderzoek [926].
Tunnicliffe (F. W.) u. Rosenheim (O.), Harnsäuresalze 626.
Tutton (A. E.), Vergleichende Unters. d. Doppelselenate d. Reihe $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 707. 889.
Twitchell (E.), Zerlegung v. Fetten od. Ölen in Glycerin u. Fettsäuren 1047*.

Udall (W.), siehe: Howles (F. H.).
Uhlenhuth (R.), Darst. d. freien Hydroxylamins 12. — Platinverbb. mit Hydroxylamin 12. 556. — Krystallform d. Verb. v. Nickelsulfat mit Hydroxylamin 13.
Ulke (T.), Best. d. Kalkes in d. Hochofenschlacken 1187.
Ullmann (F.) u. Naef (E.), Amidonaphtakridiniumverbb. 912.
Ullmann (F.) u. Wenner (P.), Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel 914.
Urban (J.), siehe: Bronnert (E.); siehe: Fremery (M.).
Urbasch (O.), Theorie d. Rotation v. Elektrolyten durch magnetische Felder 756.
Utz, Refraktometrische Unters. ätherischer Öle 746. — Imprägnierung u. Unters. antiseptischer Verbandstoffe 1130. 1181.
Utz (F.), Sesamöl 293. — Best. des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen 690.

Valenta (E.), Prüfung v. Druckfarben auf Lichtechtheit 223. — Herst. v. Photographien auf Holz für d. Zwecke d. Xylographie 224. — Silberphosphatkollodionpapier 224.
v. Vámossy (Z.), Ist Phenolphtalein ein unschädliches Mittel zum Kenntlichmachen v. Tresterweinen? 589.
Van Ark (H. H.), Einw. v. Bromacetophenon auf Pyridin 581. — Einw. v. Bromacetophenon auf Piperidin 582.
Van Aubel (E.), Physikal. Eigenschaften v. Kobalt u. Nickel 810.
Van den Driefsen Mareeuw (W. P. H.), Maripafett 637. — Rkk. auf Fettstoffe 1087.
Van der Lee (N. J.), Einfl. d. Druckes auf d. kritischen Lösungspunkt 79.
Van der Marck (J. L. B.), Samadera Indic. Gaertn. 1124.
Van der Waals (J. D.), Kontinuität d. gasförmigen u. fl. Zustandes [1140].
Vandevelde (A. J. J.), Breinl'sche Rk. zum Nachw. v. Sesamöl 783.
Vandevyver-Grau, Best. der spez. Wärme v. Fetten 923.
Van Ekenstein (W. A.) u. de Bruyn (C. A. L.), Neue Derivv. aus d. Zuckergruppe 845.
Van Gelder (A. P.), Analyse v. Salpetersäure u. gemischter Säure 444. 643.
Van Geuns (J. W.), Explosivität eines Gemenges v. Kaliumcyanid u. -nitrit 847.
Van Horn (F. R.), Eine interessante Hornblende in einem Hornblendegabbro v. Piemont 350.
Vanino (L.), Färben v. Gips 827*. — Einw. v. Formaldehydlsg. auf Calciumcarbid 1150. — Siehe: Hauser (O.). — Siehe: Stöckl (K.).
Vanino (L.) u. Hauser (O.), Reduktion v. Nitraten durch Einw. v. Milchsäure 938.
Van Laar (J. J.), Beziehungen zwischen Lösungswärme u. Löslichkeit bei Elektrolyten 934.
Van Ledden Hulsebosch (M. L. Q.), Verdaubarkeit eines verschluckten Bankbillets 1217.
Van Liew (R.), Best. d. Goldes und Silbers in Kupferbarren 992.
Van Rijn (J. J. L.), Die Glykoside [457].
Van't Hoff (J. H.), Gesetze des chem. Gleichgew. für d. verdünnten gasförmigen oder gelösten Zustand [788].

Digitized by Google

Van't Hoff (J. H.) u. Armstrong (E. F.), Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers 210.
Vater (H.), Künstl. Ktypeït 542.
Vaubel (W.), D. fünfwertige Stickstoffatom 159. — Phenylimid 191. — Abspaltung v. Sulfogruppen in Naphtalinderivv. 443. — Darst. v. Eosin u. anderen Halogenderivv. d. Fluoresceïngruppe 451. — Reaktionsvermögen u. Konzentration der Schwefelsäure 657. — Diazoamidobenzol-p-Disulfosäure 763. — Millon'sche Rk. 1214.
Veitch (F. P.), Best. v. Aluminium- und Eisenoxyd in natürl. Phosphaten 145.
v. Velsen (J.), siehe Partheil (A.).
Verberckmoes (G.), Herst. v. künstl. Gummi 799*.
Verbièsc (F.), siehe Bouret (A.).
Vereinigte Chininfabriken, Zimmer und Co., Darst. v. Substitutionsprodd. d. Chininkohlensäureamids 404*. — Darst. d. tertiären Chininphosphorsäureesters 1189*.
Vereinigte Elektrizitäts-Akt.-Ges., Reinigen v. Metalloberflächen 826*.
Verley (A.), Darst. v. nach Jasmin riechenden Stoffen 359*.
Verworn (M.), Physiol. Wrkgg. d. Strychnins 488.
Vespignani (G. B.), siehe Carrara (G.).
Viard (E.), Best. d. Extraktes in Weinen, welche durch A. stumm gemacht sind 446.
Vieille (P.), Fortpflanzung v. Explosionserscheinungen 658.
Vieth (P.), Fütterungsvers. mit Palmkernschrot 136.
Vieth (P.) u. Siegfeld (M.), Acidität d. Milch 922.
Vignon (L.), Die Nitrocellulosen 811. — Reduktion d. Nitrocellulosen 891. — Oxycellulose aus Baumwolle, Flachs, Hanf u. Ramin 948. — Cellulose 1151.
Vignon (L.) u. Gerin (F.), Acetylderivv. d. Cellulose u. Oxycellulose 1069.
Villard (P.), Le rôle des diverses radiations en Photographie [72]. — Durchdringlichkeit der geschmolzenen Kieselsäure für Wasserstoff 298.
Villiers (A.) et Collin (E.), Traité des altérations et falsifications des Substances alimentaires [604].
Villiger (V.), siehe: Baeyer (A.).
Viola (C.) und Kraus (E. H.), Fedorowit 738.
Viotti (P.), Wetterfester Gips 1220*.
Virchow (C.), Keimgehalt d. Eiweifspräparate 591.
Vischner (E.), siehe Bamberger (M.).
Vitali (D.), Sulfonal 646. — Bestandteile d. Digitalis 881. — Wie man Bariumverbb. als Ursache einer Vergiftung erkennen kann 994. — Die Art, Rostflecken v. Blutflecken zu unterscheiden 1189.
Vitali (D.) u. Stroppa (C.), Chem.-toxikolog. Studium d. Coniins 114.
Vogel (H. W.), Photographie [1140].
Vogel (J. H.), Das Acetylen [604]. — Siehe Altschul (M.).
Vogelensang (A.), Watergas en zijne toepassingen [457].
Vogt (J. H. L.), Ausscheidungen v. Titaneisenerzen in basischen Eruptivgesteinen 818.
Vogtherr (M.), Kjeldahl's Stickstoffbest. 781.
Volhard (J.), Einw. d. Jodide u. d. Jodwasserstoffsäure auf schweflige Säure 807.
Vongerichten (E.), Nachw. d. Identität v. Dimethylmorphol mit 3,4-Dimethoxyphenanthren 274. — Luteolinmethyläther 870. — Apiin 1111.
Vorländer (D.) u. Koettnitz (C.), Bildg. v. Indigo aus Anthranilsäuremalonester 909.
Vorländer (D.) u. de Mouilpied (A. T.), Einw. v. Natriumalkoholat auf Anilinoessigester 894.
Voswinckel (H.), Derivv. des Triazans 1123.
Votoček (E.) u. Frič (V.), Zuckerbestandteile des Xanthorhamnins u. Quercitrins 1180.
de Vries Robbé (H.), Auflösen v. Zucker u. anderen Stoffen 508*.
Vulte (H. T.) u. Gibson (H. W.), Chemie v. Maisöl 747.

Waals, siehe: Van der Waals.
Wachter (V.), Das Wichtigste d. organ. Chemie [926].
Wade (J.), Konst. d. Cyanwasserstoffs 366.
Wagner (G.) u. Brykner (W.), Bornylen, ein neues Terpen 477.
Wahl (A.), siehe: Bouveault (L.).
Walbaum (H.), Zibeth, Jasmin u. Rosen 333. — Vork. v. Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl 677. — Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe 766. — Vork. von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüten 860. — Neroliöl 1274.
Walbaum (H.) und Stephan (K.), Das deutsche Rosenöl 860.
Walden (P.), Anorgan. Lösungs- u. Ionisierungsmittel 1053.
Walder (F.), siehe: Täuber (E.).
Waldvogel, Blutalkaleszenzbest. 1156.
Walker (C.), siehe: Perkin jr. (W. H.)
Walker (J.), Best. v. Kohlensäure in der Luft 782. 1214.
Wallach (O.), Terpene u. ätherische Ole 631.

Digitized by Google

Wallach (O.) u. Fresenius (L.), Decylensäure 633.
Wallach (O.) und Ottemann (L.), Methylhexanonisoxim 633.
Waller (A. D.), Die elektrischen Einww. v. Licht auf grüne Blätter 1155.
Walter (J.), Darst. v. Amidocarbonsulfonsäuren 408*.
Walther (J.), Wertbest. d. Citronenöles 903. — Carvonbest. in ätherischen Ölen 970.
v. Walther (R.) u. Stenz (A.), Einw. v. Chloressigsäure u. Chloraceton auf Thiocarbanilide u. Thiosemicarbazide 480.
Warmbrunn, Quilitz & Co., Universalstativ aus Magnalium 754. — Trockenschrank mit elektrischer Heizung 1021.
Warburg (E.), Bildg. d. Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff 416.
Watson (T. L.), Diabas v. Chatham 850.
Wavelet, Best. d. Kaliums 689.
Weber (A.), Bakterien d. sterilisierten Milch 734.
Wechsler (E.), siehe: Meldola (R.).
Wedekind (E.), Stereochemie d. fünfwertigen Stickstoffs 555. — Synthese v. Ketonen 561.
Wedekind (R.) & Co., Darst. v. schwefelsäurefreiem Natriumbichromat 551*.
Weems (J. B.) u. Bouska (F. W.), Einfl. gewisser Umstände beim Buttern auf d. Wassergehalt der Butter 1128. — Gewichtsvermehrung v. Butter 1129.
Wegelin (G.), Vorrichtung zur Herst. v. spez. schwerem Lampenruſs 1001*.
Wegscheider (R.), Umlagerung d. Cinchonins 115. 517. — Veresterung der Nitroterephtalsäure 1015. — Gesetze d. chem. Kinetik homogener Systeme 1171.
Wegscheider (R.) u. Bittner (K.), Veresterung d. Brom- u. Oxyterephtalsäure 1016.
Wegscheider (R.) u. Lipschitz (A.), Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren 1153.
Wehmer, Gärungsmilchsäuren 696.
Wehmer (C.), Chinesische Hefe 55.
Weibull (M.), Mineralogische Notizen 352. — Vestanåmineralien 352.
Weigel (G.), siehe: Tschirch (A.).
Weigert (R.), Verh. d. in Äther löslichen Substanzen des Blutes bei d. Digestion 921.
Weightmann (M. A. T.), Anoden für d. elektrolytische Darstellung d. Alkalien 1137.
Weil (H.), Gefärbte Rosanilinbase 1275.
Weil (S.), siehe: Thomas-Mamert (R.).
Weinland (E.), Bildg. v. Glykogen nach Galaktosefütterung 1126. — Laktase d. Pankreas 1126.
Weinland (R. F.), Einw. v. Natronlauge auf Arsenpentasulfid 556.
Weisberg (J.), Löslichkeit d. Kalks in zuckerhaltigen Fll. 1040.
Weifs (B.), siehe: Busch (M.).
Wellcome (H. S.), Darst. der sauren Phenolester zweibasischer organ. Säuren 550*.
Welmans (P.), Fettbest. in feinpulverisierten Substanzen 786.
Welton (Th.), Reinigen v. Anthracen 830*.
Wendel (F.), Sterilisierapp. für Fll. 1044*. — Regenerativmilcherhitzer 1044*.
Wendelstadt, Best. d. Phenylschwefelsäure im Harn bei Troponaufnahme 1285.
Wender (N.) u. Gregor (G.), Unters. und Beurteilung von Limonade-Essenzen 447.
Wengel, siehe: Bischoff (C. A.).
Wenner (P.), siehe: Ullmann (F.).
Wenzel (G.), Einw. v. Brom u. Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbb. 426. — Siehe: Simonis (H.).
Werder (J.), Best. d. Quecksilbers im Harn 690. — Unters. v. Bienenwachs 1216.
Wernadsky (W.), Bromhexahydro-m-toluylsäure 25.
Wesenberg (G.), Die Ehrlich'sche Diazork. 67.
West (J. H.), siehe: Lowry (T. M.).
Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Darst. eines Sicherheitssprengstoffs aus Ammoniaksalpeter u. Harz 608*.
Weston (R. S.), App. zur Best. v. Ammoniak 742.
Wetzel (C.), Die Herst. grofser Glaskörper [75].
Wetzel (G.), Organ. Substanzen d. Schalen v. Mytilus u. Pinna 129.
Weygang's Oil Products Company lim., Herst. eines Ersatzes v. trocknendem Öl durch Anw. v. Petroleum 1095*.
Weyl (Th.), Sterilisation v. W. mittels Ozon 732.
Weyland (C.), Trockene Dest. v. Holz 1091*.
Wezel (J.), Zinkplatten mit einer Schicht aus künstl. Lithographiesteinmasse überziehen 1043*.
Wheeler (H. L.), Unterss. über die Natriumsalze d. Amide 190.
Wheeler (H. L.) u. Barnes (B.), Molekulare Umlagerungen v. Thiocarbaminsäureestern 583.
Wheeler (H. L.) u. Dustin (G. K.), Molekularumlagerung v. disubstituierten Thioncarbaminsäureestern 1264.
Wheeler (H. L.) u. Johnson (T. B.), Verh. v. Acylsulfcarbaminsäureestern zu Alkyljodiden u. Aminen 852.
Wheeler (H. L.) u. Sanders (W. M.), Carbamid-, Thiocarbamid-, Acylthio-

Digitized by Google

carbamidimidester u. Carbamidamidine 530.
Wheeler (J.), App. zur Herst. betulinhaltiger Häutchen auf Gegenständen beliebiger Art 798*.
Whitaker (M. C.), Zus. d. Pikrotitanits 351.
White (A. H.), Bürette für genaue Gasanalyse 396.
White (A. H.) u. Hess (H. W.), Zus. v. Kohlenteeren aus amerikanischen Gaswerken 454.
Whiteley (M. A.), Oxim d. Mesoxamids u. verwandter Verbb. 318. 625.
Wichelhaus (H.), Wirtschaftliche Bedeutung d. chem. Arbeit [926].
Widmann (R.), Darst. von Hochdruckplatten 506*.
Wiechmann (F. G.), Einfl. d. Temperatur auf d. spez. Drehung d. Saccharose 1151.
Wieczorek (A.), Herst. v. Phosphoreisen 606*.
Wiedermann (F.), siehe: Lanser (Th.).
Wiegand (C.), siehe: Meyer (R. J.).
Wiegand (O.), siehe: Limpricht (H.).
Wiener (E.), Salzbergschlamm 1185.
Wiesler (A.), Leitfähigkeit d. Natriumtrimetaphosphats 519.
Wilkinson (E. J.), siehe: Perkin (A. G.).
Willenz, Best. des Bleies im Bleiglanz 1292.
Willgerodt (C.), Ableitung u. rationelle Benennung d. gesamten Chinopyridine 112.
Willgerodt (C.) und Jablonski (S.), Chino-p: a-α-phenyl- und Chino-p: a-α-methylchinolin-γ-carbonsäure 1120.
Willgerodt (C.) u. v. Neander (E.), Chino-a: p-α-phenyl- und Chino-a: p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure 1121.
Willgerodt (C.) und Roggatz (H.), Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbb. vom Jod- u. Chlormesitylen 50.
Williams (P.), siehe: Dawson (H. M.).
Williams (R.), Jod- u. Bromzahlen von Ölen u. Fetten 70. — Maisöl 356.
Willstätter (R.) u. Iglauer (F.), Einw. von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine 115.
Wilsmore (N. T. M.), Elektrodenpotentiale 1170.
Wilson (D. R.), siehe: Luther (E.)
Wilson (H. A.), Krystallisationsgeschwindigkeit u. Viskosität unterkühlter Fll. 515.
Wilton (Th.), Reinigen v. Alkalicyaniden 830*.
Winberg (H. L. O.), Fütterungsverss. mit Bend-Or-Kuchen 777.
Winchell (W. H.), Thomsonit u. Lintonit v. Nordufer d. Lake Superior 350.
Windaus (A.), siehe: Fischer (E.).
Windisch (R.), Einw. d. Kalkhydrats auf d. Keimung 592. — S.: Kosutány (Th.).
Windisch (W.) und Schellhorn (B.), Das eiweißspaltende Enzym d. gekeimten Gerste 489. 490. 491.
Winkler (C.), Wann endet das Zeitalter d. Verbrennung [72]. — Die vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen 85. — Elektrolytische Metallfällung 1212.
Winkler (F.), siehe: Jolles (A.)
Winkler (L. W.), Analyse von Salzgemengen 989.
Winogradsky (S.) u. Omeliansky (V.), Einfl. d. organ. Substanzen auf d. Arbeit d. nitrifizierenden Mikroben 731.
Winter (B.), siehe: Fischer (A.).
Winter (E.), siehe: Thiele (J.).
Winter (H.), siehe: Kerp (W.).
Wintgen (M.), siehe: Bischoff (H.).
Winton (A. L.), Nachw. v. Teerfarbstoffen in Fruchtprodd. 783.
Wintrebert (L.), Osmyloxalate 466.
Wischin (R. A.), Verwertung d. Abfallprodd. in d. Mineralölindustrie 223.
Wislicenus (J.), Die geometrisch-isomeren Dimethyläthylene, ihre Bromderivv. u. β-gebromte Monocarbonsäuren 1257.
Wislicenus (J.) u. Schmidt (P.), Derivv. d. Pseudobutylendibromües u. Bromwasserstoffcrotonylen 1257.
Wislicenus (J.), Talbot (H. P.) u. Henze (M.), Dimethyläthylene aus der Tiglin- und Angelikasäure 1259.
Wislicenus (W.), Isomerie d. Formylphenylessigester 566.
Wislicenus (W.) u. Goldschmidt (M.), Umlagerung v. Imidoäthern durch Hitze 48.
v. Wissell (L.), Veränderlichkeit d. Gewichts einiger künstl. Düngemittel beim Liegen an d. Luft 135. — Vergleichende Stickstoffbest. im Salpeter 144. 212. 1161. — Veränderlichkeit d. Gew. künstlicher Düngemittel beim Liegen an d. Luft 282.
Witt (N.), Katalog d. Sammelausstellung d. deutschen chem. Industrie auf der Weltausstellung zu Paris 1900 [649].
Wittdorf (N.), Anlagerung v. unterchloriger u. unterbromiger Säure an Acetylen 29.
Wöhler (L.), Natürliche Färbungen der Mineralien 137.
Woerner (E.) u. Thierfelder (H.), Chem. Zus. d. Gehirns 1156.
Wohl (A.), Abscheidung v. Zucker als Bleisaccharat 608*. — Ein Triazonderiv. aus Nitrosoformylphenylhydrazin 960.
Wohl (A.) u. Emmerich (W), Halbaldehyd d. Malonsäure 947.
Wohl (A.) u. Neuberg (C.), Glycerinaldehyd 1197.
Wohl (A.) u. Oesterlin (C.). Benzylhydrazin 895.

Digitized by Google

Wohl (A.) u. Schiff (H.), Diazohydrazide u. Bisdiazotetrazone 897.
Wolf (C. G. L.), Elektrolyse v. Natriumchlorid 2.
Wolf (A.), Reduktionsfähigkeit d. Bakterien 731.
Wolff (F.), siehe: Tacke (B.).
Wolf (J.), Stetige Scheidung u. Saturation v. Zuckersaft 508*. — Best. d. Borsäure 688. — Neuer Indikator für d. Acidimetrie 820. 1089. 1187. — Zus. u. Unters. d. Zichorienwurzel 822.
Wolff (J. E.), Vork. v. gediegenem Kupfer v. Franklin Furnace 351.
Wolff (L.), Tetronsäure 576. — 4-Hydroxypyrazol 1114.
Wolff (L.) u. Fertig (E.), Jodtetronsäure und Sulfotetronsäure 580. — 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol u. Abkömmlinge 1115.
Wolff (L.) u. Herold (W.), Verh. d. α-Methyltetronsäure gg. Diazobenzolchlorid 580*.
Wolff (L.) u. Lüttringhaus (A.), Nitrotetronsäure, Amidotetronsäure u. Abkömmlinge ders. 578. — Phenylhydrazon d. Diketobutyrolaktons 579. — 4-Hydroxypyrazol u. Abkömmlinge 1115.
Wolff (P.), Reinigen v. Acetylen 229*.
Wolkow (A.) u. Menschutkin (B.), Einw. v. Zinkstaub auf Trimethylenbromid 42.
Wollny (E.), Düngungsverss. mit grünen u. abgestorbenen Pflanzen u. Pflanzenteilen 776.
Woltersdorf (A. H.) u. Richtmann (W. O.), Inversion v. Rohrzucker in pharmazeutischen Präparaten 589.
Wood (Th. B.), siehe: Adie (R. H.).
Woods (J. E. T.) u. Byrom (W. A.), Erzeugung v. Heizgas 607*.
Woollatt (G. H.), Universaleudiometer 1049.
Woringer (B.), Dampfspannungen einer Reihe v. Benzolkörpern 581.
Wotruba (R.), Lehrbücher d. Elektrotechnik [926].
Woy (R.), Torfmehlmelassefutter 284. — Vorbereitung v. Mehlproben zur mikroskopischen Unters. 286.
Wright (F. E.), Alkalisyenit v. Beverley 493.
Wright (R.), siehe: Farr (E. H.).
Wybauw (R.), Pharmakologische Wrkg. d. Digitalisgruppe 688.
Wyroboff (G.), Oxalate 839. — Krystallform einiger Alkalioxalate 843.
Young (S.), Dampfdruck, spez. Volum u. kritische Konstanten der Normaloktane 804. — 1227.
Young (S.) u. Fortey (E. C.), Dampfdruck, spez. Volum u. kritische Konstanten v. Diisopropyl u. Diisobutyl 803. — 1227.
Young (W. J.), siehe: Thorpe (J. F.).
Yvon, Glykosimeter 444.

Zahn (O.), o-Amidosalicylsäure 440. — Siehe: Kellner (O.).
Zaleski (J.), siehe: Nencki (M.).
Zalozieckl (R.) und Gans (L.), Hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe aus d. letzten Destillationsprodd. d. Erdöls 358.
Zambonini (F.), Pyroxen Latiums 789.
Zapper, siehe: Gianoli.
v. Zawidski (J.), Zus. der Oberflächenschichten wss. Lsgg. 936. — Die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische 1005.
Zay (C.), Chem. Studium der schwarzen Malve 126.
Zeisel (S.), Chemie in d. Landwirtschaft [1140].
Zemiatschensky (P.), Krystallographische Unterss. einiger organischer Verbindungen 25.
Zenker (W.), Lehrbuch d. Photochromie [457].
Zernik (F.), Entfernung von Protargolflecken 280.
v. Zeynek (R.), Hämatin und Hämochromogen 682.
Ziegler (J. H.), Darst. v. Aldoximen d. aromatischen Reihe 995*.
Zincke (Th.), Ketochloride und Chinone heterocyklischer Verbb. 379. — Einw. v. salpetriger Säure auf Brom- u. Chlorderivv. v. Phenolen 485.
Zincke (Th.) u. Schwarz (Ph.), Azimidole 383.
Zincke (Th.), Stoffel (F.) und Petermann (E.), Ketochloride und Chinone d. Azimidobenzols 379.
Zirn (G.), siehe: Dunbar.
Zühl & Eisemann, Herst. v. Lack aus Holz 1046*.
Zulkowski (K.), Beurteilung des Glases auf stöchiometrischer Grundlage 924.
Zunino (V.), Einw. von Kalilauge auf Epichlorhydrin 32. — Siehe: Magnanini (G.).
Zwerger (R.), siehe: Skraup (Z. H.).

Digitized by Google

II. Sachregister.

Abieninsäure (Tschirch u. Weigel) 862.
Abies pectinata, Harzbalsam (Tschirch u. Weigel) 862.
Abietinolsäure (Tschirch u. Weigel) 862.
Abietoresen (Tschirch u. Weigel) 862.
Abrastol, Nachw. im Wein (Pintus) 596.
Absorptionsapparat, Peligot (Pannertz) 495.
Absorptionsokonometer (Arndt) 140.
Absorptionsspektren v. C-Verbb. (Hartley u. Dobbie) 154. — des o-Oxycarbanils (Hartley, Dobbie u. Paleatseas) 155.
Abtreiben ohne Muffel (Schmelck) 353.
Abwässer, Maßstab für d. Reinheit (Dibdin u. Thudichum) 449. — Oxydationsverf. zur Reinigung (Dunbar) 59. — Reinigung (Dunbar u. Zirn) 203; (Schmidtmann) 205.
Acetakonitsäureester (Ruhemann u. Stapleton) 92.
Acetaldehyd (Bevad) 725. 944; (Ciamician u. Silber) 1098; (Burgess) 1164. — Darst. (Glock) 304*. — Kondensation mit Propionaldehyd (Schmalzhofer) 1009. — Superoxyd (Baeyer u. Villiger) 940.
Acetaldoxim (Bamberger) 254.
Acetale einwertiger Alkohole, Verbrennungswärmen (Delépine) 1150. — mehrwertiger Alkohole (Delépine) 1261.
Acetamidobenzoylcarbinol (Kunckell, Treutler u. Hecker) 962.
Acetamidopropionsäure, krystallographische u. optische Eigenschaften (de Jong) 811.
Acetaminoanilinonaphtochinon (Kehrmann u. Wolff) 102.
Acetaminobenzylchloride (Kühn, Spindler u. v. Gartzen) 1118.
Acetaminonaphtochinon (Kehrmann und Wolff) 101. 123.
Acetaminonaphtochinonoxim (Kehrmann u. Wolff) 101.
Acetaminonaphtol (Kehrmann u. Wolff) 101.
Acetaminonaphtophenacin (Kehrmann u. Wolff) 102.
Acetaminooxynaphtophenazin (Kehrmann u. Barche) 1245.
Acetaminophenonaphtoxazon (Kehrmann u. Barche) 1244.
Acetaminophenylacetat, Nitrierung (Meldola u. Wechsler) 1207.
Acetaminophenylisonaphtophenazoniumbromid (Kehrmann u. Wolff) 123.
Acetaminophenylnaphtophenazoniumbromid (Kehrmann u. Wolff) 123.
Acetaminophenylrosindulinchlorid (Kehrmann u. Barche) 1246.
Acetaminorosindon (Kehrmann u. Barche) 1245.
Acetanilid, Farbrk. mit Kaliumpermanganat (Maas) 1215. — Na-Salz (Wheeler) 191.
Acetessigester, alkylthiosulfonierte (Troeger u. Ewers) 178. — Kondensation (Dieckmann) 892. — Synthese der höheren Homologen (Bouveault) 317.
Acethäminditäthyläther (Nencki u. Zaleski) 918.
Acethäminmonoamyläther (Nencki u. Zaleski) 918.
Acethydroxamsäure (Bamberger) 254; (Angeli u. Angelico) 362.
Acetnaphtalid (Hugershoff u. König) 1203.
Acetnaphtylendiamin, Monosulfosäure (Farbenfabriken) 458*.
Acetobromglucose (Königs u. Knorr) 180.
Acetoisovanillon (Vongerichten) 871.
Acetolalkohol, Kondensationsprodd. (Peratoner u. Lionardi) 385.
Aceton (Kissel) 723; (Bevad) 946. — Einw. v. Ammoniumcyanid (Gulewitsch) 313. — Erstarrung (Formenti) 811. — Fabrikation (Bühler) 356. — Gewinnung (Hawliczek) 930*.
Acetondicarbonsäure (Perdrix) 665.
Acetondicarbonsäureäthylester, Einw. v. Chlorcyan (Deröme) 40.
Acetondicarbonsäuremethylester, Kondensation (Dootson) 963. 1231.
Acetonsemicarbazon (Bailey u. Acree) 106.
Acetonylacetondimerkaptol (Posner) 1209.
Acetonylacetontetrasulfon (Posner) 1209.
Acetonylanthranilsäureester (Farbwerke) 614*.
Acetonylnaphtochinonessigsäureäthylester (Michel) 866.
Acetophenon (Ciamician u. Silber) 1098.
Acetophenonazobilirubin (Pröscher u. Formánek) 129.
Acetophenonpinakon (Ciamician u. Silber) 1098.

Digitized by Google

Acetopyrin 1131.
Acetoxyphenanthren (Pschorr u. Jaeckel) 275.
Acetpseudocumidin (Kunckell u. Hecker) 963.
Acettoluid (Hoff) 47; (Hugershoff u. König) 1203. — Chlorierung (Reverdin u. Crépieux) 966. 1286. — Einw. v. Chloracetylchlorid (Kunckell) 962.
Acetxylidin (Kunckell u. Hecker) 963.
Acetylaceton, Synthese der höheren Homologen (Bouveault) 317.
Acetylacetondimerkaptol (Posner) 1209.
Acetylacetonmerkaptol (Slaguet) 169.
Acetylacetontetrasulfon (Posner) 1209.
Acetylamidobenzoësäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Acetylamidoborneol (Duden, Macintyre u. Robertson) 1021.
Acetylamidobutyrophenon (Kunckell) 962.
Acetylamidopropiophenon (Kunckell) 962.
Acetylamidotetramethyldiamidobenzhydrol (Farbenfabriken) 931*.
Acetylaminobenzylpiperidine (Kühn, Spindler u. v. Gartzen) 1118.
Acetylaminotoluol (Chattaway u. Orton) 469.
Acetylbenzalbenzylhydrazin (Curtius) 670.
Acetylbenzokresol (Bartolotti) 972.
Acetylbrenzkatechinacetanilid (Ludewig) 249.
Acetylbrenzkatechinessigsäure (Ludewig) 249.
Acetylbromalbromid (Gabutti) 811.
Acetylbromalchlorid (Gabutti) 811.
Acetylbromaminobrombenzol (Chattaway u. Orton) 44.
Acetylbromaminonitrobenzol (Chattaway, Orton u. Evans) 1236.
Acetylbrombenzolazodibromphenol (Hewitt u. Aston) 248. 475.
Acetylbromcumaron (Stoermer) 1078.
Acetylbromid (Gabutti) 811.
Acetylbutyryldioxim, Diacetylderiv. (Ponzio) 624.
Acetylcamphenamid (Duden, Macintyre u. Robertson) 1022.
Acetylcaproyldioxim, Diacetylderiv. (Ponzio) 624.
Acetylcaproylmethan (Moureu u. Delange) 1231.
Acetylcaproylmethan (Moureu u. Delange) 1263.
Acetylcarbinol (Kissel) 723.
Acetylcarbinolacetat (Peratoner u. Lionardi) 385.
Acetylchloramidochlorbenzol (Chattaway, Norton u. Hurtley) 192.
Acetylchloramidodichlorbenzol (Chattaway, Norton u. Hurtley) 192.
Acetylchloramidotetrachlorbenzol (Chattaway, Norton u. Hurtley) 192.
Acetylchloramidotrichlorbenzol (Chattaway, Norton u. Hurtley) 192.
Acetylchloraminochlorbenzol (Chattaway u. Orton) 44.
Acetylchloraminonitrobenzol (Chattaway, Orton u. Evans) 1236.
Acetylchlorcumaron (Stoermer) 1078.
Acetylcyantoluidin (Meyes) 189.
Acetyldiacetylaceton (Collie u. Steele) 313.
Acetyldiäthylacetessigester (Dieckmann) 898.
Acetyldiäthyltartrat (Crae u. Patterson) 370. 762.
Acetyldiamidodibenzylhydrazin (Busch u. Weiß) 959.
Acetyldimethylbenzaldimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Haager) 673.
Acetylen, Anlagerung von HClO u. HBrO (Wittorf) 29. — Einw. auf Kupferchlorür (Chavastelon) 168; von $AlCl_3$ (Baud) 30; von reduziertem Nickel (Sabatier u. Senderens) 528. — Entwickelung (Vanino) 1150. — Explosionsprodd. (Mixter) 1007. — Hydrogenation (Sabatier u. Senderens) 167. 168. 312. — Reinigen (Wolff; Ernst u. Philippe; Göttig) 229*. — Reinigungsmasse (Hera-Prometheus) 1221*. — Verbb. mit Cu_2Cl_2 u. KCl (Chavastelon) 240. — Verbrennung in einer mit Sauerstoff bereicherten Luft (Bourgerel) 1008. — Verh. gegen einige Oxydationsmittel (Baschieri) 528. — Verwendung als Brenngas in chem. Laboratorien (Lachman) 602.
Acetylenbehälter, Explosion (Gigli) 30.
Acetylendicarbonsäureäthylester, Kondensation mit Basen etc. (Ruhemann und Stapleton) 477.
Acetylendicarbonsäureester, Einw. v. Phenolen (Ruhemann und Beddow) 764. — Kondensation (Ruhemann u. Stapleton) 92.
Acetylene (Kunckell u. Gotsch) 963.
Acetylenflamme (Nichols) 1226.
Acetylengebläse (Lachman) 602.
Acetylenleuchtgas (Österr. Carbid- etc.) 507*.
Acetylenreihe, Halogenverbb. (Mouneyrat) 720.
Acetylformhydroxamoximdichlorbenzyläther (Schroeter u. Peschkes) 368.
Acetylhämatoporphyrin (Nencki u. Zaleski) 918.
Acetylhydronaphtochinoncarbonsäure (Russig) 678.
Acetylin, Wirkung fein verteilter Metalle (Sabatier u. Senderens) 465.
Acetylindoxyl (Farbenfabriken) 653*.
Acetylisobutyryldisulfon (Posner) 1209.
Acetylisobutyrylmonomerkaptol (Posner) 1209.
Acetylisophenosafraninchlorid (Kehrmann u. Kramer) 1247.
Acetylisovaleryldioxim, Diacetylderiv. (Ponzio) 624.
Acetylleukoäthylenblau (Cohn) 883*.
Acetylleukomethylenblau (Cohn) 883*.

Digitized by Google

Acetylleukomethyltoluthionin (Cohn) 883*.
Acetylmalonanilidsäureäthylester (Dieckmann) 817.
Acetylmethylacetylcamphenpyrrol (Duden u. Treff) 1018.
Acetylmethylbenzalmethylbenzylhydrazon (Curtius u. Pfropfe) 671.
Acetylmethylbenzoylcamphenpyrrol (Duden u. Treff) 1020.
Acetylmethylcamphenpyrrolcarbonsäureester (Duden u. Treff) 1019.
Acetylmethylcyklohexanon (Leser) 35.
Acetylmethylcyklohexanondioxim (Leser) 35.
Acetylmethylluteolin (Perkin u. Horsfall) 1211.
Acetylnaphtylisothiocarbamid (Hugershoff u. König) 1203.
Acetylnaphtylthiocarbimid (Hugershoff u. König) 1203.
Acetylnitrobenzylanilin (Purgotti u. Monti) 961.
Acetylnitroamidodiphenyldiamin (Bandrowski) 852.
Acetylönanthyliden (Moureu u. Délange) 1231. 1263.
Acetyloxybonzočsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Acetyloxycarbostyril (Gabriel u. Colman) 902.
Acetylphenyläthylidenoxycyklotriasan (Voswinckel) 1124.
Acetylphenylglycindicarbonsäure (Farbenfabriken) 615*.
Acetylphenylhydrazondicarboditolylamin (Schall) 50.
Acetylphenylhydrazonditolylguanidin (Schall) 49.
Acetylphenylurethan (Barnes) 531.
Acetylpropionyldioxim, Diacetylderiv. (Ponzio) 624. — Dibenzylderiv. (Ponzio) 624.
Acetylpropionyldisulfon (Posner) 1209.
Acetylpropionylmonomerkaptol (Posner) 1209.
Acetylpyrrolidon (Tafel u. Stern) 427.
Acetylsemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Acetylsulfcarbaminsäureäthylester (Wheeler u. Johnson) 853.
Acetylsulfcarbaminsäuremethylester (Wheeler u. Johnson) 853.
Acetylsulfophenylsemicarbazinsäurethiolätbylester (Wheeler u. Dustin) 1266.
Acetylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat (Wheeler u. Sanders) 531.
Acetylthiocarbaminsäuremethylester (Wheeler u. Johnson) 853.
Acetylthioharnstoffe, isomere, Verh. gg. Natronlauge (Hugershoff u. König) 1203.
Acetylthioharnstoffe d. Naphtalinreihe, isomere (Hugershoff u. König) 1202.
Acetyltolylisothiocarbamid (Hugershoff u. König) 1203.
Acetyltolylthiocarbamid (Hugershoff u. König) 1203.
Acetyltolylthioharnstoff (Hugershoff u. König) 1203.
Acetyltribrombonzolazophenol (Hewitt u. Aston) 475.
Acetyltrimethylbenzaltrimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Harding) 674.
Acetyltrimethyldihydrochinolin (Boeris) 27.
Acetylvanillin (Bentley) 566.
Acetylvanillinsäure (Bentley) 566.
Acetylxylonnitril (Maquenne) 32.
Acetylxylylglycin (Farbenfabriken) 615*.
Acidimetrie (Astruc) 143.
Acidimetrie, neuer Indikator (Wolff; Courtonne) 820; (Gerock) 1294. — notwendige Maßregeln (de la Source) 64.
Acidität, Theorie (de Forcrand) 311.
Acylimidothiolkohlensäureester (Wehler u. Dustin) 1264.
Acylsulfcarbaminsäureester, Verh. zu Alkyljodiden u. Aminen (Wheeler u. Johnson) 852.
Acylthiocarbamidimidoester (Wheeler u. Sanders) 530.)
Adipinsäure (Perdrix) 666.
Adlumia cirrhosa (Schlotterbeck) 876.
Änderungen, dauerende (Duhem) 517.
Äpfel, Pflanzennährstoffgehalt (Hotter) 484.
Äpfelsäure, Best. (Hilger) 597. — reduzierende Wrkg. d. Bac. lactis aërogenes (Emmerling) 1030.
Äpfelsäurediamid (Lutz) 1013.
Äpfelsäuremonamid (Lutz) 1010.
Äpfelsäuren, gemischte Diamide (Lutz) 1013.
Äëroxydase (Sarthou) 58.
Äthan (Bevad) 944.
Äthanolchlorid (Hofmann u. Sand) 941.
Äthanolmerkuribromid (Hofmann u. Sand) 941.
Äthanolmerkurinitrat (Hofmann u. Sand 941.
Äthanolmerkurisalze (Biilmann) 170.
Äthanreihe, Halogenverbb. (Mouneyrat) 720.
Äthendioxydikresyl (Fosse u. Ettlinger) 248.
Äthenyldiphenylpiperidylamidin (Kühn, Spindler u. v. Gartzen) 1119.
Äthenyltriaminonaphtalin (Meldola u. Eynon) 972.
Äthenylamidosolicylsäure (Zahn) 440.
Äther, einfache Geschwindigkeitskonstanten (Sagrebin) 415.
Ätherdestilation (Ambühl) 73.
Äthoxyacetophenon (Grofsmann u. v. Kostanecki) 911.
Äthoxybenzyldehad (Blnmstein u. v. Kostanecki) 109.
Äthoxycaronsäure (Perkin jun. etc.) 319.
Äthoxycumaron (Stoermer) 1079.
Äthoxyflavanonoxim (v. Kostanecki) 109.
Äthoxyflavon (Grofsmann u. Kostanecki) 911.
Äthoxyformanilid (Béhal) 315.

Digitized by Google

Äthoxymethoxyflavanonoxim (v. Kostanecki) 109.
Äthoxymethylenacetessigester, Einw. auf Cyanacetanid (Errera) 1200.
Äthoxyphenylimidophenyloxybiazolin (Wheeler u. Dustin) 1267.
Äthoxyphenylthiobiazolon (Wheeler u. Barnes) 583.
Äthyläther (Swarts) 668.
Äthyläthermerkuribromid (Hofmann u. Sand) 941.
Äthyläthermerkurichlorid (Hofmann u. Sand) 941.
Äthyläthermerkurinitrat (Hofmann u. Sand) 941.
Äthylätheroxyphenylessigsäure (Stoermer) 1079.
Äthyläthoxyphenyloxammat (Scacchi) 26.
Äthylalkohol (Bevad) 945. — Darst. (Glock) 304*. — Rk. mit Salzsäure (Price) 1195.
Äthylallylamilin (v. Braun) 950. 1102.
Äthylamidonaphtolsulfosäure (Farbwerk Mühlheim) 997*.
Äthylamin (Bevad) 725.
Äthylaminobromindon (Lanser u. Wiedermann) 869.
Äthylaminochlorindon (Lanser u. Wiedermann) 868.
Äthylaminopentan (Bevad) 946.
Äthylaminophenyltartronsäure (Böhringer & Söhne.) 790*.
Äthylaminotoluyltartronsäure (Böhringer & Söhne) 790*.
Äthylanilalloxan (Böhringer & Söhne) 789*.
Äthylbenzamid (Lander) 167.
Äthylbenzylamidoanthrachinon (Soc. anonyme etc.) 884*.
Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure, Umwandlung in Äthylbenzylamidranthrachinon (Soc. anonyme etc.) 884*.
Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure, Umwandlung in Äthylbenzylamidoanthrachinon (Soc. anonyme etc.) 884*.
Äthylbenzylaminophenyltartronsäure (Böhringer & Söhne) 791*.
Äthylbenzylanilalloxan (Böhringer & Söhne) 789*.
Äthylbromacetat (Locquin) 667.
Äthylbrombenzolazodibromphenol (Hewitt u. Aston) 248. 475.
Äthylbutylpinakolin (Markownikoff) 311.
Äthylchinon, Leuchten (Decker) 876.
Äthylcumaron (Stoermer) 1075.
Äthylcyanacetondicarbonsäureäthylester (Derôme) 40.
Äthylcyananilid (Scholl u. Nörr) 194.
Äthylcytisin (Ranwerda) 269.
Äthyldibenzylketon (Opolski) 476.
Äthyldihydroisoindol, Krystallform (Täuber) 759.
Äthyldiketotetrahydrothiazol (North) 584.
Äthyldimethylthioncarbamat (Wheeler und Dustin) 1266.
Äthyldipropylamin (v. Braun) 45.
Äthylen, Einw. auf Merkurisalze (Biilmann) 170. — Hydrogenation (Sabatier und Senderens) 240. 312. — Verb. mit Merkurisalzen (Hofmann u. Sand) 941. — Wirkung fein verteilter Metalle (Sabatier u. Senderens) 465.
Äthylendiamine (Berthelot) 78.
Äthylendiaminodiphenyltartronsäure (Böhringer & Söhne) 790*.
Äthylendiphenyldiamindialloxan (Böhringer & Söhne) 790*.
Äthylenphenylglykoläther (Verley) 859*.
Äthylenplatinchlortür (Prandtl u. Hofmann) 1196.
Äthylenreihe, Halogenverbb. (Mouneyrat) 720.
Äthylformanilid (Wislicenus u. Goldschmidt) 48.
Äthylglykokollamidobenzoësäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 245.
Äthylglykokollamidosalicylsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 246.
Äthylglykokollanthranilsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 245.
Äthylharnsäure (Armstrong) 856.
Äthylhydrochinoncarbonsäure (v. Kostanecki u. Seifart) 911.
Äthylhydronaphtochinon (Russig) 679.
Äthylhydronaphtochinoncarbonsäure (Russig) 678.
Äthylhydroxylamin (Bevad) 725.
Äthylhydrozimmtsäureäthylester (Dieckmann) 892.
Äthylisobutylketon (Bevad) 945.
Äthylisoharnstoff (Stieglitz u. Kee) 41.
Äthylisopropylanilin (v. Braun) 950.
Äthylisopropylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Äthylisorosindonoxim (Fischer und Hepp) 119.
Äthylmalonsäure (Perdrix) 666. — Elektrolyse (Petersen) 172.
Äthylmerkaptan, Einwirkung auf Ketone (Llaguet) 169.
Äthylmethoxyphenyloxammat (Scacchi) 26.
Äthylmethylthioncarbanilat (Wheeler und Dustin) 1266.
Äthyloxalsäureanhydrid (Bouveault) 174.
Äthyloxydichorpurin (Armstrong) 856.
Äthyloxyjodpurin (Armsrong) 856.
Äthyloxypurin (Armstrong) 856.
Äthylphenol (Kraemer u. Spilker) 868.
Äthylphenoxylacetal (Stoermer) 1075.
Äthylphenylhydantoïn (Mouneyrat) 857.
Äthylphenylnaphtylamin (Akt.-Ges. für Anilinfab.) 652*.
Äthylphenylsulfoharnstoff (v. Braun) 45.
Äthylphloroglucin (Testoni) 1274.
Äthylpropylamin (Bevad) 945.
Äthylpropylanilin (v. Braun) 45.

Digitized by Google

Äthylpropylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Äthylpropylhydroxylamin (Bevad) 945.
Äthylpropylketon (Bevad) 946.
Äthylpseudoharnsäure (Armstrong) 856.
Äthylpyrrolidon (Tafel u. Stern) 428.
Äthylresorcylsäure (v. Kostanecki u. Seifart) 911.
Äthylsalicylsäure (v. Kostanecki u. Seifart) 911.
Äthylsalicylsäureäthylester (Grossmann u. v. Kostanecki) 911.
Äthylschwefelsäure, Einw. d. Hitze (Ramsay u. Rudorf) 1196.
Äthylsekundäramylamin (Bevad) 944.
Äthylsekundärbutylamin (Bevad) 944.
Äthylsekundärbutylhydroxylamin (Bevad) 948.
Äthylsekundärheptylamin (Bevad) 945.
Äthylsekundärheptylhydroxylamin (Bevad) 945.
Äthylsulfocyanpropionat (Dustin) 584.
Äthyltertiäramylamin (Bevad) 945.
Äthyltertiäramylhydroxylamin (Bevad) 944.
Äthylthiolcarbonat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Äthyltoluidinalloxan (Böhringer & Söhne) 790*.
Äthyltolyldiketohydrinden (Goldberg) 1111.
Äthyltolylnaphtylamin (Akt.-Ges. f. Anilinfab.) 652*.
Ätzalkalien, Darst. (Projahn) 606*.
Ätzalkalifabrikation, Verwertung der Calciumcarbonatrückstände (Stürcke) 608*.
Airogen 1130.
Airol 1130.
Akkumulator, Gaspolarisation (Strasser u. Gahl) 362.
Akonitin, Einw. v. Jod (Kippenberger) 745.
Akonitsäure (Perdrix) 665.
Akroleïnacetal, Oxydation (Wohl u. Neuberg) 1197.
Akrose (Wohl u. Neuberg) 1199.
Akrylsäure, Merkurisalz (Biilmann) 171. — Wasserfreie (Biilmann) 173.
Aktinium (Giesel) 77.
Alaun, Nachw. im Weine (Lopresti) 1216.
Alaune d. Titansesquioxyds, Messungen (Bartalini) 810.
Alban (Bornträger) 881.
Albit (Weibull) 352. — von Amelia (Becke) 493.
Albumin, Dekoagulation (Malfitano) 392. — Einw. v. SS., Alkohol u. Hitze (Panormow) 342. — Nachweis im Harn (Jolles) 150. — aus Ochsenserum (Hougardy) 682. — der Sankt-Ignaziusbohne (Bourquelot und Laurent) 125. 1025. — Trocknen (Farmer) 124.
Albumosen, Herst. (Eichelbaum) 229*.
Alcornin (Hartwich u. Dünnenberger) 590.
Alcornocorinde (Hartwich u. Dünnenberger) 590.
Alcornol (Hartwich u. Dünnenberger) 590.
Aldazine, aromatische, Reduktion (Curtius) 668. — gemischte (Curtius u. Lublin) 899.
Aldehyd, Nachweis in Gärungsessig (Böttinger) 821. — aromatische, Darst. (Farbwerke) 460*; aus d. zugehörigen Säuren mittels Hydrazin (Curtius) 900; Einw. auf Derivv. des Naphtylamins (Morgan) 1242. — Best. mittels Hydrazine (Hanuš) 692. — Superoxyde (Bayer u. Villiger) 939. — Unterschied v. Ketonen (Coninck u. Servant) 35.
Aldehydobenzoësäure (Moses) 901.
Aldehydokresoxypropionsäure (Stoermer) 1075.
Aldehydopropionsäure (Wohl u. Emmerich) 947.
Aldoketazine, gemischte (Curtius u. Lublin) 899.
Aldoxime der aromatischen Reihe, Darst. (Ziegler) 995*.
Aleuronkörner (Tschirch u. Kritzler) 585.
Aliphatische Verbb., Konfiguration und Systematik (Krafft) 664.
Alizarin, Homologe (v. Niementowski) 102.
Alizarinblau (Schoen) 748.
Alkali, Best. in Seifen (Henriques u. Mayer) 593. — freies, Best. in Seifen (Divine) 1038.
Alkalibestimmung mit Platintiegel nach L. Smith (Königsberger) 689.
Alkalicarbonate, Hydrolyse (Bodländer) 934. — Best. (Wolff) 820.
Alkalichloride, Elektrolyse (Förster) 233. — elektrolytische Zers. (Rhodin) 216.
Alkalichloridlösungen, Elektrolyse (Häussermann) 746.
Alkalicyanide, Reinigen (Wilton) 830*.
Alkalimetalle, Amalgame (Kerp, Böttger u. Winter) 710.
Alkalisalze, Elektrolyse (Müller) 830*.
Alkalisyenit von Beverley (Wright) 493.
Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben, Topik (Hof) 1025.
Alkaloid aus Adlumia cirrhosa (Schlotterbeck) 1128.
Alkaloide, Analyse (Kippenberger) 289. — analytische Chemie (Kippenberger) 500. 745. — Best. (Scholtz) 214; mittels titrierter Jodlsg. (Kippenberger) 445. — von Becconia cordata (Murrill u. Schlotterbeck) 387. 1124. — der Boragineen (Greiner) 981. — von Ceanothus americanus (Gordin) 444.
Alkohol, neue Farbenrk. (Grassini) 1293.
Alkoholdämpfe als Desinfektionsmittel (v. Brunn) 1160.
Alkohole, Acidität (de Forcrand) 241. — elektrolytische Oxydation (Elbs u. Brunner) 240. — Farbenrk. (Grassini) 821. — gemischte Kohlensäureester, Darst. (Barral) 1210. — d. Handels, Ggw. v. Zink (Roman u. Delluc) 1008. — magnetisches Verh. (Heinrich) 156. — Rk. mit Sal-

Digitized by Google

petrigsäureestern (Kissel) 721. — Synthese (Grignard) 38.
Alkoholische Fll., Altmachen (Sauer) 229*.
Alkylierung mittels Ag_2O u. Alkyljodide (Lander) 167.
Alkylsulfonessigsäuren, Anilide (Grothe) 1268.
Allotrope Gemische (Rabe) 1232.
Allenmerkurinitrat (Hofmann u. Sand) 942.
Allenmerkuriverbindungen (Biilmann) 171.
Allenquecksilbersalze (Hofmann u. Sand) 942.
Allocinnamylidenessigsäure (Liebermann u. Riiber) 858.
Allodibenzalbernsteinsäure (Stobbe) 562.
Allofurfurakrylsäure (Liebermann u. Riiber) 858.
Allosäuren, Siede- u. Sublimationspunkte (Liebermann u. Riieber) 858.
Alloxan, Kondensationsprodd. mit mehrwertigen Phenolen (Boehringer & Söhne) 1091*.
Allozimmtsäure (Bruni und Gorni) 757; (Liebermann u. Riiber) 858.
Alluvionen, alte, als Filter (Malméjac) 1183.
Allylaceton (Braun u. Stechele) 36.
Allylalkohol, Einw. auf Kaliumplatochlorid (Biilmann) 424; auf Merkurosalze (Biilmann) 170; von Merkurisalzen (Hofmann u. Sand) 942. — Verb. mit Merkurisalzen (Hofmann u. Sand) 941.
Allyldipropylamin (v. Braun) 950.
Allylharnstoffe (Stieglitz u. Kee) 41.
Allylisopropylanilin (v. Braun) 950.
Allylisopropylbenzol (Grigorowitsch) 538.
Allyloxydmerkurisalze (Biilmann) 170.
Allyloxydnitrat (Hofmann u. Sand) 942.
Allylthioharnstoffsalicylsäure (Zahn) 441.
Aloëreaktion (Schaer) 214.
Aloïne (Léger) 388. 1082. — aus Natalaloë (Léger) 1082.
Alphylmonoamidoanthrachinonmonosulfosäuren (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 464*.
Alpinin (Testoni) 1273.
Althea rosea (Zay) 126.
Aluminate (Herz) 709.
Aluminium, Bandenspektrum (Hemsalech) 86. — Best., neue Methode (Allen und Gottschalk) 1162. — Eigenschaften (Matignon) 19; (Le Bon) 1146. — Einw. v. kaustischen Hydroxyden (Allen u. Rogers) 1058. — Erhöhung d. Bearbeitungsfähigkeit (Deutsche Magnalium-Ges.) 800*. — Niederschlagen v. Metallen (Mies) 800*. — Unters. nach Lsg. in HCl (Baldy) 238. — Verbb. mit S, Se, P, As (Fonces-Diacon) 19.
Aluminiumacetessigester (Kohler) 1261.
Aluminiumacetylaceton (Kohler) 1261.
Aluminium boroformicum (Martenson) 280.
Aluminiumhydroxyd (Allen) 621.
Aluminiumoxyd, Best. in Phosphaten (Veitch) 145.
Aluminiumverbindungen, Molekulargewicht (Kohler) 1261.
Amalgame (Kerp u. Böttger) 710. — Destillation (Hulett) 87. — von Natrium u. Kalium (Guntz u. Férée) 520.
Ameisenessigsäureanhydrid (Béhal) 751*.
Ameisenisobuttersäureanhydrid (Béhal) 751*.
Ameisenisovaleriansäureanhydrid (Béhal) 751*.
Ameisenpropionsäureanhydrid (Béhal) 751*.
Ameisensäure (Kondakow) 1062; (Cross, Bevan und Briggs) 1196. — Ester und Amide, Darst. (Béhal) 1141*. — gemischte Anhydride (Béhal) 313. 750*. 1009. — Hydroxylidenderivv. (Schroeter u. Peschkes) 367.
Amide, Natriumsalze (Wheeler) 190.
Amidoamidine d. Naphtalinreihe (Meldola u. Eynon) 1241.
Amidoanthrachinon, Halogenderivv. (Farbenfabriken) 1093*.
Amidoanthrachinonmonosulfosäuren, Halogenderivv. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 1143*.
Amidobenzoësäure (Einhorn) 304*. — Ester (Einhorn u. Oppenheimer) 244.
Amidobenzoësulfosäure (Walter) 408*.
Amidobenzophenon, Derivv. (Dinglinger) 100.
Amidobenzophenon, Kondensation mit Brenztraubensäure (Tischler) 1022.
Amidobenzoylcarbinol (Kunckell, Treutler u. Hecker) 962.
Amidobenzylanilin (Purgotti u. Monti) 961.
Amidobenzylbenzoësäuren, substituierte, Umwandlung in substituierte Amidoanthrachinone (Soc. anonyme) 655*.
Amidobenzyldihydroisoindol (Fränkel) 1114.
Amidobenzylsulfonsäure (Purgotti u. Monti) 961.
Amidoborneol (Duden, Macintyre u. Robertson) 1021.
Amidobutyrophenon (Kunckell) 962.
Amidocampher (Duden und Treff) 1017; (Duden u. Macintyre) 1020. — Kondensation mit Acetessigester (Duden u. Treff) 1019; mit Benzoylaceton (Duden u. Treff) 1020.
Amidocapronsäure (Wallach) 632.
Amidocarbonsäuren, aromatische, Glykokollderivv., Darst. (Einhorn) 303*.
Amidocarbonsulfonsäuren, Darst. (Walter) 408*.
Amidochloracetophenon (Kunckell, Treutler u. Hecker) 962.
Amidodecylsäure (Wallach) 633.
Aminodyhydrolauronolsäurenitril (Tiemann u. Tigges) 1178.
Amidodimethylanilinthiosulfosäure, Kondensationsprod. mit Dinitrochlorbenzol (Kalle & Co.) 548*.

Digitized by Google

Amidodimethylresorcylsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Amidodioxynaphtalinsulfosäuren (Farbenfabriken) 656*.
Amidodiphenylamin (Bamberger u. Tschirner) 45.
Amidoessigsalicylsäure (Zahn) 440.
Amidoguajokalcarbonsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Amidoheptanaphten (Markownikow und Tscherdynzew) 680.
Amidoheptylsäure (Wallach) 634.
Amidohydrooxypyrimidincarbonsäureester (Ruhemann u. Stapleton) 92.
Amidoketone, aromatische, Darst. (Kunckell) 962; halogenisierte (Kunckell, Treutler u. Hecker) 962.
Amidokresotinsäure, Ester (Einhorn und Pfyl) 186; (Chem. Fab. v. Heyden) 1001*.
Amidomethylnaphtimidazol (Gallinek) 468*; (Meldola und Streatfeild) 1242.
Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure (Gallinek) 865.
Amidomethylvaleriansäure (Wallach) 632.
Amidonaphtakridiniumverbindungen (Ullmann u. Naef) 912.
Amidonaphtimidazole, substituierte (Gallinek) 463*.
Amidonaphtol (Russig) 680.
Amitonaphtolcarbonsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Amidonaphtoldisulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 832*; acetylierte Darst. von schwarzen Monoazofarbstoffen (Farbwerke) 547*.
Amidonaphtolmonosulfosäure (Badische) 511*; (Farbenfabriken) 1093*.
Amidonaphtolsulfosäure (Farbwerke) 698; (Farbwerk Mühlheim) 997*.
Amidonormalkapronsäure (Wallach) 632.
Amidoönanthylsäure (Wallach) 634.
Amidooxybenzoësäure (Einhorn) 304*, Ester (Einhorn u. Pfyl) 185.
Amidooxybenzoesäureester, Darst. (Farbenfabriken) 650*.
Amidooxybenzoësäuremethylester, Sulfoderivv. (Jacob) 878.
Amidooxybenzoësäuren (Chem. Fab. von Heyden) 1001*.
Amidooxycarbonsäuren, aromatische, Glykokollderivv., Darst. Einhorn) 303*.
Amidooxychinolincarbonsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Amidooxydiphenyl (Borsche) 627.
Amidooxydiphenylamincarbonsäure (Farbwerke) 932*.
Amidooxydiphenylbenzol (Borsche) 628.
Amidooxynaphtoësäuren (Chem. Fab. v. Heyden) 1001*.
Amidooxysäuren, Glykokollverbb. der Ester (Einhorn u. Oppenheimer) 244.
Amidooxytoluylsäure (Einhorn u. Pfyl) 186.
Amidophenol (Bamberger u. Tschirner) 46.
Amidophenolsulfosäure (Bad. Anilin- und Sodafab.) 797*.
Amidophenylglycinsulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 832*.
Amidophenylmethylchlorpyrazol (Michaëlis u. Behn) 976.
Amidophtalsäure (Walter) 408*.
Amidopropiophenon (Kunckell) 962.
Amidoprotokatechusäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Amidosäuren (Erlenmeyer jr.) 441. — arom., Glykokollverbb. der Ester (Einhorn u. Oppenheimer) 244.
Amidosäurenstickstoff, Best. im Harne (Pfaundler) 694.
Amidosalicylsäure (Einhorn) 304*; (Zahn) 440.
Amidoterephtalsäuredibenzylester (Wegscheider) 1016.
Amidotetronsäure (Wolff u. Lüttringhaus) 578.
Amidovaleriansäure (Wallach) 632.
Amidovaleriansäuregoldchlorid, Krystallform (Buss) 1014.
Amidovanillin (Bentley) 565.
Amidozimmtsäure, Ester (Einhorn und Oppenheimer) 244; (Einhorn) 304*.
Amin, primäres aromat., Nitrosierung (Täuber u. Walder) 433.
Aminbasen, aromat., Einführung von NO_2-gruppen in die Seitenkette (Hoff) 46. — Phosphorylierung (Autenrieth u. Rudolph) 431. — salpetersa., Anhydrisierung zu Nitraminen (Hoff) 47.
Amine, aromat., Einw. von Cyan (Meves) 188; v. Methylenchlorhydrin (Grassi u. Schiavo-Leni) 761; v. unterchlorigsauren Salzen (Meigen u. Normann) 949; Kondensationsprodd. mit p-Nitrosoverbb. (Sachs) 1224*; Metallsalze (Tombeck) 1152; Sulfophosphorylierung (Autenrieth u. Rudolph) 432. — der Naphtalinreihe, Einw. v. Formaldehyd (Morgan) 264. — primäre aromatische, Nitroso- u. Nitroverbb. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 462*. — sekundäre, Synthese (Tingle) 850. — tertiäre, Einw. von Bromcyan (v. Braun) 44. 950; v. ClOH (Willstätter u. Iglauer) 115.
Aminoacetaminonaphtol (Kehrmann und Wolff) 101.
Aminoäthoxyphenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Aminoalkohole (Henry) 1008.
Aminobenzylanilin, Diphenylmethanderivv. (Cohn u. Fischer) 904.
Aminobrombutan (Strauſs) 1099.
Aminobutanol (Henry) 1008; (Strauſs) 1098.
Aminobuttersäure (Tafel u. Stern) 427. — (Fischer u. Mouneyrat) 845.
Aminocampholen (Blanc) 765.
Aminocapronsäure (Fischer) 844.

Digitized by Google

Aminochinolinphenylchinolin (Willgerodt u. Jablonsky) 1121.
Aminochinophenylchinolin (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Aminochinophenylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1122; (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Aminochlorphenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Aminochlorpyridine (Sell u. Dootson) 110. — Konst. (Sell u. Dootson) 482.
Aminodianilinophenylphenazoniumsalze (Fischer u. Hepp) 122.
Aminodihydroisoindol (Fränkel) 1113.
Aminodihydrolauronolsäure (Tiemann u. Tigges 1176.
Aminodioxypyrimidin (Traube) 1205.
Aminoflavindulin (Kikina) 118.
Aminoflavinduline (Kikina) 117.
Aminohexan (Bevad) 946.
Aminoisobutylessigsäure (Fischer) 843.
Aminoisopropylalkohol (Straufs) 1098.
Aminolepidin (Marckwald u. Chain) 339.
Aminomethoxyphenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Aminomethylnaphtimidazol (Gallinek) 865.
Aminonaphtalid (Kehrmann u. Wolff) 101.
Aminonaphtophenazin (Kehrmann u. Wolff) 102.
Aminonaphtotetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Kegel) 1106.
Aminooxynaphtophenazin (Kehrmann u. Barche) 1245.
Aminopentacyanferrisaures Natrium (Hofmann) 558.
Aminopentacyanferrosaures Natrium (Hofmann) 558.
Aminophenazine (Ullmann u. Wenner) 914.
Aminophenonaphtoxazon (Kehrmann u. Barche) 1244.
Aminophenylbenzimidazol (Kym) 1118.
Aminophenylbenzoxaxol (Kym) 1118.
Aminophenylisonaphtophenazoniumbromid (Kehrmann u. Wolff) 123.
Aminophenylnaphtalin (Graebe u. Hoenigsberger) 379.
Aminophenylnaphtophenazoniumbromid (Kehrmann u. Wolff) 124.
Aminophenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Aminophenyltartronsäuren, Darst. (Böhringer u. Söhne) 789*.
Aminophtalinsäure (Kehrmann u. Barche) 1244.
Aminopropanol (Henry) 1008; (Straufs) 1098.
Aminopyridin (Sell u. Dootson) 482.
Aminopyrrol (Piccinini u. Salmoni) 266.
Aminorosindon (Kehrmann u. Barche) 1245.
Aminosäuren, racemische, Spaltung (Fischer u. Mouneyrat) 844. — Verwandlung in Phenylhydantoine (Mouneyrat) 1208.
Aminothiobiazolonpropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Aminotoluyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Aminotriazonlopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Aminooxyhydrinden (Dünkelsbühler) 1112.
Aminoxylyltoluidin (Cohn u. Fischer) 905.
Aminsäuren, racemische, Spaltung (Fischer) 843.
Ammoniak, Best. in W. (Weston) 742. — Darst. aus Chlorammonium u. Magnesia (Naef) 1221*. — Einfl. v. Neutralsalzen auf d. Tension aus wss. Lsg. (Gaus) 1057. — fl., Darst. (Hugot) 835. — Gewinnung aus Seeschlick (Dtsch. Ammoniakwerke) 1221*.
Ammoniakbestimmungsapp. (Pannertz) 495.
Ammoniakchromosulfat (Laurent) 524.
Ammoniumalkoholate, Theorie (Decker) 269.
Ammoniumbromjodobromid (Jackson u. Derby) 560.
Ammoniumerdalkaliphosphate (Barthe) 86.
Ammoniumimidosulfit (Divers u. Ogawa) 10.
Ammoniummanganpermanganmolybdat (Friedheim u. Samelson) 88.
Ammoniumorthophosphat, Zers. durch Erhitzen (v. Knorre) 520.
Ammoniumperchlorat, Darstellung (Miolati) 462*.
Ammoniumplatosemiamminchlorid (Jörgensen) 167.
Ammoniniumsilicovanadiummolybdate (Friedheim u. Castendyk) 90.
Ammoniumverbb. (Decker) 269. 875.
Amygdalin (Berthelot) 78.
Amylamidooxybenzoësäure, Ester (Einhorn u. Hütz) 188.
Amylbromid (Mouneyrat) 721.
Amylenhydrat (Kalle u. Co.) 1141*.
Amylomyces (Wehmer) 55.
Amyrolin (v. Soden u. Rojahn) 1274.
Anethol, Oxydation (Bougault) 260. 1017.
Angelikasäure, Dimethyläthylen (Wislicenus, Talbot u. Henze) 1259.
Anhydroacetessigesteramidocampher (Duden u. Treff) 1019.
Anhydroacetylacetonamidocampher (Duden u. Treff) 1018.
Anhydrohasen (Meldola u. Eynon) 972.
Anhydrobenzoinmerkaptol (Posner) 1209.
Anhydrobenzoylacetonamidocampher (Duden u. Treff) 1020.
Anhydrobisdiketohydrinden (Landau) 907.
Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden (Landau) 907.
Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindencarbonsäuremethylester (Landau) 909.
Anhydrochlornaphtochinonacetondicarbonsäure (Michel) 866.
Anhydroformaldehydanilin (Farbwerke) 457*.
Anhydromethylmethoxydiketohydrindencarbonsäure (Landau) 909.

Digitized by Google

Anhydrostrophantidinsäurelakton (Feist) 537.
Anhydrotrisdiketohydrinden (Liebermann u. Flatow) 907.
Anide (Chattaway u. Orton) 851.
Anilalloxan (Böhringer u. Söhne.) 789*.
Anilditolylguanidin (Schall) 49.
Anilguanidine (Schall) 49.
Anilide von Alkylsulfenessigsäuren (Grothe) 1268.
Anilidodiphenylbenzolchinon (Borsche) 628.
Anilidomalonsäureäthylester (Curtiss) 174.
Anilidomauvoin (Fischer u. Hepp) 122.
Anilin (Jackson u. Derby) 559.
Anilin, Einw. auf Ketonsäuren (Klobb) 191. — Anilin, gebromte Homologen, quaternäre Ammoniumverbb. (Fischer u. Windaus) 328. — Metasulfonierung (Armstrong u. Berry) 371. — Oxydation (Bamberger u. Tschirner) 45. — Rk. mit hydroxylhaltigen u. ungesättigten Verbb. (Tingle) 563. — Verbb. mit d. Metallsalzen (Tombeck) 1152.
Aniline (Chattaway u. Orton) 851.
Anilinoaposafranin (Fischer u. Kepp) 122. 123.
Anilinoaposofranon (Fischer u. Hepp) 122.
Anilinoessigester, Einw. v. Natriumalkoholat (Vorländer u. de Mouilpied) 894.
Anilinoessigsäure (Vorländer u. de Mouilpied) 894.
Anilinosindon (Schlofsberg) 869.
Anilinophenylaposafranin (Fischer und Hepp) 122.
Anilinpentachlorphenolat (Jambon) 1211.
Anilinophenylphenosafranin (Fischer und Hepp) 122.
Anilinschwarz, Herst. auf Fasern (Reisz) 509*.
Anisaldehyd (Burgess) 1164.
Anisidin (Meves) 189.
Anisidinalloxan (Böhringer u. Söhne) 790*.
Anisoldiazocyanide (Hantzsch) 472.
Anisoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 954.
Anisoldiazoniumverbindungen (Engler und Hantzsch) 470.
Anisoylbenzoylmethan (Pond u. Shoffstall) 1014.
Anisoylbenzoylmonobrommethan (Pond u. Shoffstall) 1015.
Anissäure (Vongerichten) 1112; (Testoni) 1274.
Anissäuremethylester (Czajkowski etc.) 336.
Anisylidenacetophenon (Pond u. Shoffstall) 1014*.
Anisylidenacetophenondibromid, Einw. v. Natriumalkoholat (Pond u. Shoffstall) 1014.
Anisylleukomethylenblau (Cohn) 116. 883*.
Anlafswirkung (Duhem) 518.
Annabergit (Ducru) 1147.
Anodenträger für galvanische Bäder (Kugel u. Steinweg) 1220*.
Anstrich, wetterbeständiger (Lösner) 1001*.
Anthracen (Kraemer u. Spilker) 864. — Gewinnung eines hochprozentigen aus Rohanthracen (A.-G. für Teer- u. Erdölindustrie) 605*. — Ketone (Lippmann und Keppich) 1242. — Reinigen (Welton) 880*.
Anthracensulfosäure (Lamberts) 883*.
Anthrachinon, Darst. v. Additionsprodd. (Deichler) 860*. — Farbstoffe aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoderivaten, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 796*.
Anthrachinoncarbonsäure (Limpricht und Wiegand) 259.
Anthraflavinsäure, (Farbwerke) 700*.
Anthraglykosennin (Tschirch und Hiepe) 871.
Anthranilsäure, Darst. aus o-Nitrotoluol (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1092*.
Anthranilsäuremalonester (Vorländer und Koettnitz) 909.
Anthranilsäuremethylester (Hesse) 98. — Darst. (E. u. H. Erdmann) 461*; (Erdmann) 831. — Vork. in ätherischen Ölen (Walbaum) 677; (Schimmel & Co.) 969.
Anthraphenon (Lippmann u. Keppich) 1242.
Antidiazonaphtolinsalze (Engler) 481.
Antimon (Locher) 281. — Legierungen mit Zinn (Reinders) 709.
Antimonpentachlorid, Dissociation (Nothomb) 808.
Antimonphosphid (Fittica) 1256.
Antimonphosphor (Fittica) 363.
Antimonylbarium, weinsaures (Mamontow) 25.
Antioxydihydrocampholensäure (Tiemann u. Kerschbaum) 968.
Antipepton (Siegfried) 1157.
Antipyrin, Ausscheidung aus d. Tierkörper (Lawrow) 921.
Antipyrincarbonsäure (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Apatit, roter (Termier) 817.
Apfelmost, Gärung (Soc. anonyme) 1221*.
Apigenin (Vongerichten) 870. — Synthese (Czajkowski, Kostanecki u. Tambor) 335.
Apigenindimethyläther, Glucoseverb. (Vongerichten) 1112.
Apigeninmethyläther (Vongerichten) 1112.
Apiin (Vongerichten) 870. 1111.
Apiinmonomethyläther (Vongerichten) 1112.
Aposafranin (Fischer u. Hepp) 118. 122.
Aposafraninchlorid (Kehrmann u. Kramer) 1247.
Aposafranon (Fischer u. Hepp) 118.
Apparate aus Aluminium (Heraeus) 599.
Aquopentacyanferrisaures Natrium (Hofmann) 558.
Aquopentacyanferrosaures Natrium (Hofmann) 558.
Arabinose (Neuberg) 428.
Arabinoseamylmerkaptal (Neuberg) 429.
Arabinosebromphenylosason (Neuberg) 429.

Digitized by Google

Arabinosoosazon (Neuberg) 428.
Arabit (Ruff u. Ollendorff) 242.
Aragonit, Bez. zu Calcit (Foote) 209.
Arginin (Schulze) 179. — Bild. in d. Coniferen (Suzuki) 126.
Argon ähnliches Gas aus Cyan (Phipson) 13.
Arsen, Einw. v. fl. NH_3 (Hugot) 836; von Wasserstoff auf d. Sulfide (Pélabon) 709. — Rolle im Organismus (Gautier) 588.
Arsenhaltige Insektenvertilgungsmittel, Verfälschung u. Analyse (Haywood) 781. 1035.
Arsenhaltiges Gas d. Tapeten (Biginelli) 1067. — chem. Konst. (Biginelli) 1100.
Arsenige Säure in Pariser Grün (Hilgard) 1035.
Arsenikalkies (Scheibe) 542.
Arsenitopentacyanferrosaures Natrium (Hofmann) 558.
Arsenpentasulfid, Einw. von Natronlauge (Weinland) 556.
Arsenreaktion, biochemische (Marpmann) 1187.
Arsensäure, jodometrische Best. (Gooch u. Morris) 820. 1035.
Arsensulfide, Einw. v. H (Pélabon) 1228.
Arsentribromid, Darst. (Jory) 1005.
Arsentrijodid (Dupouy) 836.
Arylhydroxylamine, Umlagerung in Amidophenole (Bamberger) 564.
Arzneimittel, kryoskopische Prüfung (von Pohl) 1294. — neue (Einhorn) 184. 244. 280. 281. 591. 1180. 1181. 1182. — Schutz durch gefärbte Gläser (Möller) 1286.
Asbest (Reidemeister) 348.
Asbestfilterröhrchen (Lohse und Thomaschewski) 73.
Asbestfiltergewebe, Überziehen (Kommandit-Ges. Filterwerke) 1192*.
Ascitesflüssigkeit, lipolytisches Ferment (Hamburger) 486.
Asparagin, Krystallf. (Popoff) 25.
Aspergillus Oryzae, Zus. d. Sporen (Aso) 55.
Assanierung d. Städte (Schmidtmann) 205.
Assimilation (Brom u. Escombe) 1172. — d. Chlorophylls in Zimmerpflanzen (Griffon) 128.
Astragalose (Frankforter) 484.
Astragalus caryocarpus (Frankforter) 484.
Atmosphäre, brennbare Gase (Gautier) 205. 393. 732. 921. — Existenz von freiem Wasserstoff (Gautier) 205. 393. 732. 921. — Konst. der oberen Schichten (Hinrichs) 707. — Verbreitung der Schwefelsäure (Ost) 733.
Atmung d. Pflanzen (Schloesing jun.) 1280.
Atomeigenschaften, Additivität (Meyer) 361.
Atomgewichte, Festsetzung (Kommission) 305.
Atomgewichtstabelle, neue (Bolm) 80.
Atomgruppe, ungesättigte, negative Natur (Henrich) 51.
Atomwanderung (Auwers) 319.
Auerlicht, Lichtstärke (Samtleben) 601.
Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper (Bruner u. Tolloczko) 1174.
Aufschließen durch Erhitzen im Ammoniumsalz (Besemfelder) 65.
Augit aus Tephrit (v. Seyfried) 815.
Ausatmungsluft, Giftigkeit (Formánek) 733.
Austenit (Roozeboom) 707.
Autoxydation (Haber) 758; (Haber u. Brau) 936.
Azide der Erdmetalle (Curtius und Darapsky) 15.
Azimidoäthylendicarbonsäure (Zincke, Stoffel u. Petermann) 382.
Azimidoanilidochloroxychinon (Zincke, Stoffel u. Petermann) 381.
Azimidobenzol, Ketochloride und Chinone (Zincke, Stoffel u. Petermann) 379.
Azimidochlorchinon (Zincke, Stoffel und Petermann) 380.
Azimidochloroxychinon (Zincke, Stoffel u. Petermann) 381.
Azimidochlorphenole (Zincke, Stoffel und Petermann) 380.
Azimidodioxychinon (Zincke, Stoffel und Petermann) 381.
Azimidoläthylendicarbonsäure (Zincke und Schwarz) 384.
Azimidole (Zincke u. Schwarz) 383.
Azimidotetraketotetrahydrobenzol (Zincke, Stoffel u. Petermann) 381.
Azinderivate, Synthese (Kehrmann und Barche) 1244.
Azymol 1182.
Azobenzol (Hantzsch u. Blagden) 957.
Azodibenzoyl (Stollé u. Benrath) 192.
Azodibenzyl (Wohl u. Oesterlin) 895.
Azofarbstoff für Wolle, Darst. (Farbwerke) 698*.
Azofarbstoffe, Darst. mit Hilfe d. o-Chlor-p-nitranilins (Cassella & Co.) 1142*. — aus p-Diazobenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin, violette bis blauschwarze substantive, Darst. (Farbwerke) 751*. — welche sich von β_1-β_2-Diazonaphtolsulfosäure ableiten (Cassella & Co.) 295*. — d. α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäuren (Farbenfabriken) 656*. — aus Nitro-β_1-diazo-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 612*. — aus β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin, beizenfärbende, Darst. (Cassella & Co.) 309*. — aus β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin (Cassella & Co.) 547*. — Baumwolle direkt färbende, Darst. aus Dioxydinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabrr.) 1094*. — beizenfärbende, aus Pikraminsäure, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab.) 463*. — Erzeugung auf d. Faser (Hepburn) 295*.
Azolepidin (Marckwald u. Chain) 339.
Azopseudocumol (Hantzsch und Blagden) 957.
Azoxybenzaldehyd (Farbwerke) 612*.
Azoxybenzol, Bez. zu Diazobenzol (Bamberger) 323.

Digitized by Google

Azoxybenzylidenanilin, Darst. (Farbwerke) 612*.
Azoxybenzylidentoluidin (Farbwerke) 612*.
Azthiotetrid, Derivv. (Hellsing) 266.

Bacillus, aerogener der Milch (Grimbert u. Legros) 58. — coli communis, gasentwickelnde Kraft (Pennington u. Küsel) 773. — prodigiosus, Farbstoffbildung (Kuntze) 729. — pyocyaneus (Krause) 392.
Bakterien, Einfl. auf d. Knochenzers. (Stoklasa, Duchacek u. Pitra) 773. 1028. — Reduktionsfähigkeit (Wolff) 731. — Reservestoff (Meyer) 56.
Bakterienkrankheiten bei Kartoffeln (Jensen) 1158.
Bakteriologie, Bedeutung für die Lebensmittelkontrolle (Heim) 1283.
Baldrian (Carles) 640.
Barbaloïn (Léger) 388. 1082.
Barium, künstl. radioaktives (Debierne) 557. — Nachweis (Dumesnil) 145. — in d. Pflanzen (Suzuki) 126. — radioaktives (Giesel) 77. — radiumhaltiges, Atomgew. (Curie) 661. — Silicide (Bradley) 890. — Trennung (Küster) 544.
Bariumaluminat (Allen u. Rogers) 1058.
Bariumborate, Einw. von CO_2 (Morse u. Horn) 643.
Bariumoxyd, Darst. im elektrischen Ofen (Bradley u. Jacobs) 606*.
Bariumsulfid, Darst. im elektrischen Ofen (Bradley u. Jacobs) 606*.
Bariumverbindungen als Ursache einer Vergiftung (Vitali) 994.
Basalt, Aufschliefsen (Schroeder, Fernandez-Krug u. Hampe) 1094*.
Base $C_{28}H_{28}N_4$ (Grassi und Schiavo-Leni) 761. — $C_{32}H_{36}N_4$ (Grassi und Schiavo-Leni) 761.
Basen, Alkylierung (Farbwerke) 701*. — der Pyridinreihe, chlorhaltige Derivv. (Chem. Fab. v. Heyden) 460*. — der Reihe $C_nH_{2n-15}N$ (Chlopin) 1100.
Basicin (Paul u. Cownley) 278.
Basol 591.
Batanhia, Asche (Griffiths) 638.
Batterie, galvanische, mit innerer Heizung (Rawson) 1142*.
Baumwollazofarbstoffe, Steigerung der Waschechtheit (Geigy & Co.) 1090*.
Baumwollfarbstoff, blauer, Darst. (Farbenfabriken) 656*. 704*; schwefelhaltiger, aus p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-carbonsäure, Darst. (Farbwerke) 699*. — blauschwarzer, Darst. (Farbwerke) 297*. — brauner, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafab.) 656*; Darst. aus Oxydinitrodiphenylamin (Farbwerk Griesheim) 298*. 612*. — graublauer, Darst. (Farbwerke) 999*. — grünschwarzer, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 797*. — schwarzer Darst. (Farbwerk Mühlheim) 704*; (Akt.-Ges. für Anilinfab.) 998*; direkt färbender, Darst. (Farbenfabriken) 653*; (Akt.-Ges. für Anilinfab.) 796*; aus Oxydinitrodiphenylamin (Farbwerk Griesheim) 699*; substantiver, Darst. (Dtsch. Vidal-Farbstoff-A.-G.) 1143*.
Baumwollfarbstoffe, blaue, Darst. (Farbenfabriken) 552*. 616*. — braune, Darst. (Cassella & Co.) 700*. — Darst. aus α_1-α_4-Naphtacetol-β_2-β_3-disulfosäure, chlorechte (Ges. für chem. Industrie) 704*; mittels Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure, substantive (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 752*. — direkt färbende, Darst. (Soc. française de couleurs d'aniline) 931*. — schwarze substantive, Darst. (Cassella & Co.) 653*; (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 610*. 699*. 999*. — substantive, aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure, Darst. (Kalle & Co.) 552*. — violette, Darst. (Farbenfabriken) 656*. — violettschwarze, substantive (Bad. Anilin- und Sodafab.) 1000*.
Baumwollsamenöl, Nachw. (Oilar) 1164.
Becquerelstrahlen (Bose u. Jüttner) 3.
Beizen mit Chrombisulfit (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1250*.
Beizenfarbstoff aus β-Oxynaphtoësäure, schwarzer, Darst. (Farbwerk Griesheim) 303*.
Beizenfarbstoffe, braune, aus Rufigallussäure, Darst. (Farbenfabriken) 931*.
Beizpulver (Kochen u. Beeck) 509*.
Belladonna, Asche (Griffiths) 638.
Benetzungserscheinungen (Rodewald) 180.
Benzalanilin, Pikrat (Betti u. Speroni) 1179.
Benzalaniline (Francis) 971. 1241.
Benzalanilnaphtol (Betti u. Speroni) 1179. — Hydrazon (Betti u. Speroni) 1179.
Benzalazin, Reduktion (Curtius) 669.
Benzalbenzhydrazid (Curtius) 901.
Benzalbenzoylhydrazin (Curtius) 900.
Benzalbenzylhydrazin (Wohl u. Oesterlin) 896.
Benzalbenzylhydrazone (Curtius) 669.
Benzalchinolylhydrazin (Marckwald und Meyer) 887.
Benzaldazin (Curtius) 901.
Benzaldehyd (Farbwerke) 461*; (Wegscheider) 1016; (Burgess) 1164. — Oxydation an der Luft (Baeyer u. Villiger) 251. — Reaktionsgeschwindigkeit bei d. Einw. v. Natriumhydroxyd (Pomeranz) 554. — Superoxyd (Baeyer u. Villiger) 940.
Benzaldehydsulfosäuren, substituierte, Darst. (Levinstein lim.) 1091*.
Benzaldigallacetophenon (Blumstein und v. Kostanecki) 109.
Benzaldimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Haager) 678.

Digitized by Google

Benzaldioximbenzyläther (Schroeter und Peschkes) 367.
Benzaldiphenylitakonsäure (Stobbe) 562.
Benzaldiresacetophenonäthyläther (Blumstein u. v. Kostanecki) 109.
Benzaldoxim, Oxydation (Bamberger) 253.
Benzaldoximnitrobenzyläther (Schroeter u. Peschkes) 367.
Benzalgulonsäure (Van Ekenstein und de Bruyn) 846.
Benzalhydrazin, Reduktion zu Benzylhydrazin (Curtius) 895.
Benzalhydrazon (Betti u. Speroni) 1179.
Benzalnaphtylaminnaphtol (Betti u. Speroni) 1179.
Benzalnitrosobenzylhydrazin (Curtius) 896.
Benzaltricarballylsäurehydrazin (Curtius u. Hesse) 1066.
Benzaltrimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Harding) 674.
Benzalxylylenhydrazin (Fränkel) 1113.
Benzamid (Bamberger) 253. — Hexachlorid (Matthews) 1237. — Na-Salz (Wheeler) 191.
Benzanilid, Na-Salz (Wheeler) 191.
Benzazole, Farbstoffderivv. (Kym) 1118.
Benzdiamidonaphtylamid (Gallinek) 463*.
Benzenylbenzoylthiocarbamidphenylamidin (Wheeler u. Sanders) 531.
Benzenylbenzoylthiocarbamidtolylamidin (Wheeler u. Sanders) 531.
Benzenylphenylcarbamidphenylamidin (Wheeler u. Sanders) 530.
Benzenylphenylthiocarbamidanisylamidin (Wheeler u. Sanders) 530.
Benzenylphenylthiocarbamidnaphtylamidin (Wheeler u. Sanders) 531.
Benzenylphenylthiocarbamidphenylamidin (Wheeler u. Sanders) 530.
Benzhydrazid (Curtius) 901.
Benzhydrole, Kondensation mit Paraoxyazokörpern (Möhlau u. Kegel) 1104.
Benzhydroxamsäure (Bamberger) 253.
Benzhydroxylamin (Schroeter u. Peschkes) 367.
Benzidin (The Clayton Anilin Co.) 703*. — elektrolytische Darst. (Löb) 1109.
Benzilidencampher (Haller u. Minguin) 96.
Benzilmerkaptol (Llaguet) 169.
Benzilmonomerkaptol (Posner) 1209.
Benzimidomethyläther (Wislicenus u. Goldschmidt) 48.
Benzin u. Benzol (Frank) 226.
Benzoanilidocinnamenylameisensäure (Dinglinger) 100.
Benzochinonchlorimid (Bamberger und Tschirner) 45.
Benzochinontetramethyldiaminodiphenylmethanphenylhydrazon (Möhlau u. Kegel) 1107.
Benzoësäure, Gewinnung aus Steinkohlenteer (Aktienges. für Teer- und Erdölindustrie) 359*. — Hexachlorid (Matthews) 1237. — offizinelle, Chlornachw. (Rupp) 780; Prüfung auf Chlorgehalt (Süs) 545. — Phenoläther (Bakunin) 1277.
Benzoësäureacetamidobenzoylmethylester (Kunckell, Trentler u. Hecker) 962.
Benzoësäureacetylamidotoluylmethylester (Kunckell u. Hecker) 968.
Benzoësäureäthylester (Swarts) 668.
Benzoësäureanhydrid 1182.
Benzoësäureester (Kunckell u. Hecker) 968.
Benzoglyoxalinchlorid (Manuelli u. Recchi) 1208.
Benzoïnäthyläther (Lander) 167.
Benzoinisopropylester (Lander) 167.
Benzoinmerkaptol (Llagut) 169.
Benzokresol (Bartolotti) 972.
Benzol (Cross, Bevan u. Heiberg) 424. — Bromierung (Bruner) 257. — isomere Substitutionsprodd., gleichzeitige Bildg. (Holleman) 847. — Ringsystem (Kauffmann) 246. — Synthese aus Acetophenon (Delacre) 255.
Benzol- u. Wasserdampfgemenge, Verh. zu Platinschwarz (Lunge u. Akunoff) 158.
Benzolacetylphenylhydrazin (Schall) 49.
Benzolazimidol (Zincke u. Schwarz) 384.
Benzolazocyanessigsäureäthylester (Favrel) 532.
Benzolazonaphtol (Betti u. Leoncini) 812; (Möhlau u. Kegel) 1105. 1107.
Benzolazophenol, Bromierung (Hewitt und Aston) 247. 475.
Benzolazotetronsäure (Wolff u. Lüttringhaus) 580.
Benzoldiazocyanid (Hantzsch) 478.
Benzoldiazoniumbromid (Hantzsch) 954.
Benzoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 954.
Benzoldiazoniumnitratquecksilbernitrit (Hantzsch u. Blagden) 957.
Benzoldiazoniumsulfat (Hantzsch) 955.
Benzoldiazoniumverbb. (Engler u. Hantzsch) 471.
Benzoldisulfonsäure (Armstrong u. Napper) 870.
Benzolkörper, Dampfspannungen (Woringer) 531.
Benzolring, schrittweise Synthese (Delacre) 255.
Benzolsulfochloridaluminiumbromid (Kohler) 1261.
Benzolsulfoleucin, inaktives (Fischer) 844.
Benzolsulfonamid (Beva) 944.
Benzolsulfonamidosalicylsäure (Zahn) 441.
Benzolsulfosemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Benzoltrisulfosäure (Lamberts) 883*.
Benzonitril, Hexachlorid (Matthews) 1237.
Benzopersäure (Baeyer u. Villiger) 940.
Benzophenon (Bamberger, Schmidt und Levinstein) 484.
Benzophenon, Derivv. (Bartolotti) 971; (Ciamician u. Silber) 1098.

Digitized by Google

Benzophenonaluminiumbromid (Kohler) 1261.
Benzophenon, neues Deriv. (de Coninck u. Derrien) 384.
Benzophenondicarbonsäure (Limpricht und Clauss) 569. 570.
Benzophenoxim (Bamberger, Schmidt und Levinstein) 434.
Benzophenylhydrazon (Dinglinger) 100.
Benzophenylisocyanat (Dinglinger) 100.
Benzophenylmethylurethan (Dinglinger) 100.
Benzophenyloxaminsäureester (Dinglinger) 100.
Benzophenylsenföl (Dinglinger) 100.
Benzophenylsuccinimid (Dinglinger) 100.
Benzophenylsulfoharnstoff (Dinglinger) 100.
Benzopyridazoloncarbonsäure (Fränkel) 1112.
Benzopyrin (Ruhemann u. Stapleton) 965. — Synthese (Ruhemann und Stapleton) 964. 1232.
Benzopyroncarbonsäure (Ruhemann und Stapleton) 965.
Benzoylacetonketodisulfon (Posner) 1209.
Benzoylacetonmonomerkaptol (Posner) 1209.
Benzoyläthylpseudoharnstoff (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzoylakonitsäureester (Ruhemann und Stapleton) 92.
Benzoylamidooxybenzoësäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 188.
Benzoylamidozimmtsäure, Anhydrid (Erlenmeyer jr.) 441.
Benzoylamidotetronsäure (Wolff u. Lüttringhaus) 579.
Benzoylamidotetronsäureanilid (Wolff u. Lüttringhaus) 579.
Benzoylaminobuttersäure (Fischer u. Mouneyrat) 845.
Benzoylaminohydrozimtsäure (Fischer und Mouneyrat) 844.
Benzoylanthracen (Lippmann u. Keppich) 1242.
Benzoylanthranilsäure (Angeli u. Angelico) 1080. 1081.
Benzoylasparaginsäure (Schultze) 468.
Benzoylbenzalhydrazin (Curtius) 670.
Benzoylbenzoëessigsäureanhydrid (Graebe) 440.
Benzoylbenzokresol (Bartolotti) 971.
Benzoylbenzylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzoylbrenzkateshinessigsäurenailid (Ludewig) 249.
Benzoylbrombenzolazodibromphenol (Hewitt u. Aston) 475.
Benzoylcaproylmethan (Moureu u. Delange) 1231.
Benzoylcarbaminthioglykolsäure (Wheeler u. Johnson) 853.
Benzoylchloridaluminiumbromid (Kohler) 1261.
Benzoylchlorid, Esterbildung mit aliphatischen Alkoholen (Bruner u. Tolloczko) 257.
Benzoylchlorphenylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylchlorphenylthioharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoyldihydroanthracen (Lippmann und Keppich) 1242.
Benzoyldihydroisoindol (Fränkel) 1113.
Benzoyldiisobutylthioharnstoff u. (Wheeler Johnson) 854.
Benzoyldimethylbenzaldimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Haager) 673.
Benzoyldinitronaphtalid (Gallinek) 865.
Benzoylglutaminsäure (Schultze) 468.
Benzoylharnstoffe (Wheeler u. Johnson) 852.
Benzoylhydroxypyrazolcarbonsäure (Wolff u. Lüttringhaus) 1115.
Benzoylimidothiokohlensäureester (Wheeler u. Johnson) 852. 854.
Benzoylisobutylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylkresol (Bartolotti) 971.
Benzoylleucin (Schultze) 468; (Fischer) 844.
Benzoylleukomethylenblau (Cohn) 116. 833*.
Benzoylleukomethyltoluthionin (Cohn) 833*.
Benzoylmethoxyphenylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzoylmethylbenzalmethylbenzylhydrazon (Curtius u. Pfropfe) 671.
Benzoylnaphtalid (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzoylnaphtylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzoylnitrophenylharnstoff (Wheeler und Johnson) 855.
Benzoylönanthyliden (Moureu u. Delange) 1231.
Benzoyloxybenzoësäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 188.
Benzoyloxynitrobenzoësäure, (Einhorn und Pfyl) 187.
Benzoylpapaverinol (Stuchlik) 1181.
Benzoylphenylalanin (Fischer u. Mouneyrat) 844. 845.
Benzoylphenylglycincarbonsäure (Farbenfabriken) 615*.
Benzoylphenylharnstoff (Wheeler u. Sanders) 530; (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzoylphenylthioharnstoff (Wheeler u. Sanders) 530.
Benzoylphenylthioncarbasinsäureäthylester (Wheeler u. Barnes) 583.
Benzoylpropionsäure (Drboglaw) 329. — Phenylhydrazon (Drboglaw) 329.
Benzoylpseudoäthylphenylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylpseudocumylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylpseudoharnstoffe, acyklische (Wheeler u. Johnson) 852.
Benzoylpseudomethyläthylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.

Digitized by Google

Benzoylpseudomethylchlorphenylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylpseudomethylisobutylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylpseudomethylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylpseudomethylnitrophenylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylpseudomethylphenylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylpseudomethylpseudocumylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 855.
Benzoylsemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 106.
Benzoylsulfaminobuttersäure (Fischer und Mouneyrat) 845.
Benzoylsulfcabaminsäureester (Wheeler u. Johnson) 853.
Benzoylsulfimid (Maselli) 629.
Benzoylsulfophenylsemicarbazinsäurethiolāthylester (Wheeler u. Dustin) 1266.
Benzoylsuperoxyd (Baeyer und Villiger) 252.
Benzoyltetrahydrochinolin (Rügheimer) 268.
Benzoylthiocarbamidimidoāthylbenzoat (Wheeler u. Sanders) 531.
Benzoylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat (Wheeler u. Sanders) 531.
Benzoylthiocarbamidimidomethylphenylacetat (Wheeler u. Sanders) 531.
Benzoylthiocarbaminsäuremethylester (Wheeler u. Johnson) 853.
Benzoyltolyldiketohydrinden (Goldberg) 1111.
Benzoyltolylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzoyltriaminopropan (Curtius u. Hesse) 1067.
Benzoyltribrombenzolazophenol (Hewitt u. Aston) 475.
Benzoyltrimethylbenzaltrimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Harding) 674.
Benzoyltyrosin (Schultze) 468.
Benzoylwasserstoffsuperoxyd (Baeyer und Villiger) 251.
Benzoylxylylharnstoff (Wheeler u. Johnson) 854.
Benzpinakon (Ciamician u. Silber) 1098.
Benzsulfhydroxamsäure, Krystallform (Täuber) 759.
Benzylalkyloxycyanakrylsäureester (Haller u. Blanc) 173.
Benzylamin, Einw. auf Halogenbernsteinsäuren (Lutz) 1011.
Benzylaminochlorindon (Lanser u. Wiedermann) 869.
Benzylaminoindon (Schlossberg) 869.
Benzylaminophenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 791*.
Benzylanilalloxan (Böhringer u. Söhne) 789*.
Benzylanilinsulfonsäuren (Smedley) 871.
Benzylazid (Curtius) 896.
Benzylazimid (Wohl u. Oesterlin; Curtius) 896.
Benzylbenzaldoximäther (Schroeter und Peschkes) 367.
Benzylchinoline (Rügheimer) 268.
Benzylcyanid (Erlenmeyer jr. u. Früstück) 965.
Benzylhydrazin (Curtius) 670; (Curtius; Wohl u. Oesterlin) 895.
Benzylhydrazine, Synthese (Curtius) 668. — Einw. v. salpetriger Säure (Curtius) 896.
Benzylhydroxylamin (Schroeter u. Peschkes) 367.
Benzylidenamidosalicylsäure (Zahn) 441.
Benzylidenbisacetessigester (Rabe) 1232.
Benzylidenbromnaphtylamin (Morgan) 973.
Benzylidencampholsäure (Haller u. Minguin) 96.
Benzylidenacetonoxim (Harries) 366.
Benzylidenchlornaphtylamin (Morgan) 973.
Benzylidendibenzylhydrazin (Busch und Weifs) 958.
Benzylidendinitrobenzylhydrazin (Busch u. Weifs) 959.
Benzylidendinitrodibenzylhydrazin (Busch u. Weifs) 959.
Benzylidenformylphenyltriazan (Wohl) 960.
Benzylidenisodiphenyloxäthylamin, Krystallform (Bruhns) 760.
Benzylidennitroamidodiphenylamin (Bandrowski) 852.
Benzylinden (Marckwald) 101.
Benzylisochinoline (Rügheimer) 268.
Benzyljodid (Wohl u. Oesterlin) 896.
Benzylmalaminsäure (Lutz) 1011.
Benzylmalaminsäureallylamid (Lutz) 1013.
Benzylmalaminsäureamid (Lutz) 1013.
Benzylmalaminsäuremethylester (Lutz) 1013.
Benzylmerkaptophenylimidophenyloxybiazolin (Wheeler u. Dustin) 1267.
Benzoyloxyamidobenzoësäureester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Benzylphenylhydrazon (Giemsa) 1200.
Benzylpikrat (Jackson u. Gazzolo) 52.
Benzylsemicarbazid (Curtius) 670.
Benzylsulfiddicarbonsäure (Moses) 901.
Benzyltolyldiketohydrinden (Goldberg) 1111.
Berberinphosphat (Shedden) 538.
Bergamottöl, Bildung der Terpenverbb. (Charabot) 1024.
Bergkieserit als Dünger (Jüssen u. Dorsch) 1045*.
Berliner-Blau, Isolierung aus gebrauchter Gasreinigungsmasse (Donath u. Ornstein) 301*.
Bernsteinsäure (Markownikoff) 315; (Perdrix) 666; (Bakunin) 1277; (Cross, Bevan u. Briggs) 1196. — alkylsubstituierte (Bone u. Sprankling) 1200. — Elektrolyse (Petersen) 171.

Digitized by Google

Betahomochelidonin (Murrill u. Schlotterbeck) 387.
Betulinhaltige Häutchen, Darst. auf Gegenständen beliebiger Art (Wheeler) 798*.
Bienenwachs, Unters. (Werder) 1216.
Bier (Beythien) 986. — Pasteurisieren (Schanderl) 829*.
Bierstammwürzen, Berechnung d. Dichte (Demichel) 355.
Biguanida (Schale) 49.
Bilder, wechselnde, bei Temperaturwechsel (Bachem) 464*.
Bilirubin, Oxydation (Thudichum) 487. — Verh. zu Jod (Thudichum) 487.
Bilixanthin (Thudichum) 487.
Bindegewebe, Hydrolyse (Étard) 131.
Biologische Chemie (Thudichum) 486.
Birnen, Nährstoffgehalt (Hotter) 484.
Bisäthylaminokresol (Friedl) 565.
Bisbromdiazobenzoldibromphenyltetrazon (Wohl u. Schiff) 898.
Bisbromdiazobenzoldiphenyltetrazon (Wohl u. Schiff) 898.
Bischlorindonmalonester (Lanser u. Wiedermann) 868.
Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon (Wohl u. Schiff) 898.
Bisdiazobenzolditolyltetrazon (Wohl u. Schiff) 898.
Bisdiazotetrazone (Wohl u. Schiff) 897.
Bisdiazotoluoldiphenyltetrazon (Wohl u. Schiff) 898.
Bisdihydrosantinsäure, Oxydation (Grassi Tormarchio) 768.
Bisdimethylcarbocinnamylsäure (Grassi u. Tormarchio) 768.
Bismethylphtalsäure (Grassi u. Tormarchio) 768.
Bismarckbraun (Täuber u. Walder) 1107.
Blätter, grüne, Einw. v. Licht (Waller) 1155.
Blauholzfärbungen (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 998*.
Blei, Best. im Bleiglanz (Willenz) 1292. — Best. in blei-kupferhaltigen Mineralien (Goueroult) 1163. — Best. in d. Waschabgängen d. Friedrichsgrube (Langer) 1188. — Elektrolyt. Best. (Marie) 213. — Gleichgew. mit Zink u. Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride (Reinders) 710. — radioaktives (Hofmann u. Strauß) 1230.
Bleiakkumulator, Theorie (Dolezalek) 2.
Bleichflüssigkeit, elektrolyt. Herst. (Stelzer) 510*.
Bleichlorat, Zers. (Sodeau) 84.
Bleichloroselenide (Fonzes-Diacon) 1006.
Bleichmittel, gefährliche (Häpke) 825.
Bleidioxyd, Darst. (Blumenberg) 151*.
Bleierze, Analyse (Mennicke) 287. 399. 445. 594.
Bleiferrocyanide (Miller u. Fischer) 810.
Bleipolysulfid (Bodroux) 24.
Bleipolysulfide (Bodroux) 166.
Bleisalze, Einw. von Natriumthiosulfat (Faktor) 239.
Bleischlacken, zink- u. bariumhaltige Aufschließung (Chem. Fab. Marienhütte) 606*.
Bleiselenide (Fonzes-Diacon) 1006.
Bleisuperoxyd, Bildungsweisen (Kassner) 837.
Bleiweiß, Darst. (Sanderson) 608*.
Blut, Gegenwart von Jod (Gley u. Bourcet) 344. — Hydroxylionen (Höber) 770. — Koagulation (Delezenne) 131. — der Taube, Krystalle (Schwantke) 486. — Verh. der in Äther löslichen Substanzen bei d. Digestion (Weigert) 921. — Wert d. Hämatoporphyrinprobe (Ipsen) 1217.
Blutagglutinine (Kobert) 201.
Blutalkaleszenz, Best. (Waldvogel) 1156.
Blutfarbstoff (Nencki u. Zaleski) 917. — Derivv. (Kobert) 201. — Einw. von Chloroform u. Chloralhydrat (Formánek) 128.
Blutflecken, Unterscheidung v. Rostflecken (Vitali) 1189.
Blutkörperchen, Agglutination (Hédon) 587. — rote, Veränderungen (Cantacuzène) 389.
Blutmelasse als Futtermittel (Strohmer) 135.
Boden, Anreicherung mit N durch Gründung (Larsen) 134. — Bewegung d. W. u. d. Salzlsgg. (Krawkow) 1084. — Denitrifikation (Pfeiffer u. Lemmermann) 1085. — Einfluß des W.-Gehalts auf die Entwickelung der Pflanzen (v. Seelhorst) 201.
Bodenhumus, Best. (Emery) 148.
Bodenimpfung (Stoklasa) 282.
Böden, herzegowinische u. macedonische (Busch) 1248.
Bohne (Kosutány, Windisch, v. Hérics Tóth, v. Széll u. Faltin) 1082. — Botanisches (Linhart) 1068.
Bor, Atomgewicht (Hinrichs) 238.
Boracit, Modifikationsänderung (Rinne) 738.
Boragineenalkaloide, giftig wirkende (Greimer) 980.
Bordeaux-Terpentin (Tschirch u. Brüning) 1270.
Bornylamin, Trennung v. Neobornylamin (Forster u. Hart-Smith) 967. — Trennung v. Neobornylamin (Forster u. Hart-Smith) 1240.
Bornylen (Wagner u. Brykner) 477.
Bornyloxamid (Forster u. Hart-Smith) 967.
Borsäure, Best. (Morse u. Horn) 643. — Darst. (Douilhet & Cie.) 228*. — neue Bestimmungsmethoden (Beermann) 213. — volumetrische Best. (Wolff) 688.
Borsäureverbandstoffe (Utz) 1182.
Borsiliciumverbindungen (Moissan u. Stock) 418.

Digitized by Google

Brackwasser, Reduktion v. Sulfaten durch Bakterien (Saltet) 1159.
Branntwein, aromatischer, aus vergorenen Würzen (Barbet) 1140*.
Brassidinsäure, Oxydation (Albitzky) 1101.
Brauerei, schädliche Geruchstoffe (Lindner) 1300.
Braunkohlenteer, Reinigung (Pauli) 1218.
Brauprozeſs, Studien (Michel) 219.
Brauwasseruntersuchungen (Hanow) 600.
Brechnuſs, Reservekohlenhydrate (Bourquelot u. Laurent) 484. 1025.
Brenneraufsatz (Burstyn) 1194.
Brennstoffe, deutsche, Heizwert u. chem. Zus. (Bunte u. Eitner) 696. — Wärmeerzeugungsvermögen (Antony u. di Nola) 988.
Brenzkatechin (Cross, Bevan u. Heiberg) 424. — Essigsäurederivv. (Carter und Lawrence) 327. — Halogensubstitutionsprodd. (Chem. Fabrik auf Aktien) 605*. — Wismutverb. (Richard) 629.
Brenzkatechinacetamid (Ludewig) 249.
Brenzkatechinacetanilid (Ludewig) 249.
Brenzkatechinessigsäure (Ludewig) 248.
Brenzkatechinessigsäurekatechinessigsäuretoluid (Ludewig) 249.
Brenzkatechinessigsäuremethylanilid (Ludewig) 249.
Brenzkatechinessigsäuremethylpiperidid (Ludewig) 249.
Brenzkatechinobioxypropionsäure, Mono- und Diphenetidid (Bischoff) 197.
Brenzkatechinooxybuttersäure, Ester (Bischoff) 198.
Brenzkatechinooxybutyrolakton (Bischoff) 198.
Brenzkatechinooxypropionsäure, Ester u. Lakton (Bischoff) 197.
Brenzkatechinooxyvaleriansäure, Ester u. Lakton (Bischoff) 198.
Brenztraubenglykolsäure, Phenylhydrazon (Wolff u. Herold) 580.
Brenztraubensäure (Perdrix) 665.
Brenztraubensäureäthylester, stereoisomere Hydrazone (Simon) 1150.
Brenztraubensäurebenzylhydrazon (Curtius) 670.
Brenztraubensäuremethylbenzylhydrazon (Curtius u. Sprenger) 672.
Brenztraubensäuretrimethyltrimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Harding) 674.
Brenzweinsäure (Perdrix) 666.
Brikettepech, Unters. (Klimont) 787.
Brom, Dampfdichte (Perman u. Atkinson) 84. — Refraktionskoeffizient und Dispersion (Rivière) 1097.
Bromacetanilid (Hoff) 47.
Bromaceton (Kondakow) 1062.
Bromal, Acetat (Gabutti) 811. — Verb. mit Formaldehyd (Pinner) 35.
Bromaldehydophenoxyessigsäure (Stoermer, Richter u. Grälert) 1077.
Bromallozimmtsäure (Schloſsberg) 869. — Kondensation (Manthey) 1237.
Bromamidoanthrachinonsulfosäure (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 1143*.
Bromamine, Einw. v. Silberoxyd (Kishner) 725.
Bromanisylidenacetophenon (Pond u. Shoffstall) 1015.
Bromangelikasäure (Wislicenus u. Henze) 1260.
Bromantipyrin (Michaëlis u. Schwabe) 978.
Brombenzoësäurethiamid (Saulmann) 910.
Brombenzol, Einw. v. konzentrierter Salpetersäure (Bandrowski) 848.
Brombenzoldiazoniumsulfat (Hantzsch) 955.
Brombenzoldisulfosäure (Armstrong und Napper) 370.
Brombenzamid (Reid) 1271.
Brombenzolsyndiazocyanid (Hantzsch u. Blagden) 956.
Brombenzoylpapaverinol (Stuchlik) 1181.
Brombenzylbrombenzaldoximäther (Schroeter u. Peschkes) 868.
Brombenzylcampher (Haller u. Minguin) 96.
Brombenzylhydroxylamin (Schroeter und Peschkes) 868.
Brombenzyloxyharnstoff (Schroeter und Peschkes) 868.
Bromcampher (Angelico) 574.
Bromcampher säureanhydrid (Tiemann u. Tigges) 1176.
Bromcarpinsäure (Pinner u. Kohlhammer) 113. 877.
Bromchinophenylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1120; (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Bromchloranilin (Chattaway u. Orton) 851.
Bromchlornaphtochinon (Hirsch) 867.
Bromcumarilsäure (Simonis u. Wenzel) 859; (Stoermer, Richter u. Grälert) 1077.
Bromcumarin (Simonis u. Wenzel) 859.
Bromcumaron (Stoermer, Richter u. Grälert) 1077.
Bromcumaroxyessigsäure (Stoermer, Richter u. Grälert) 1077.
Bromcyancampher (Lapworth) 634.
Bromcyanessigester (Errera u. Perciabosco) 1202.
Bromcyanessigsäureäthylester (Thorpe u. Young) 39.
Bromdiamidoanthrarufinmonosulfosäure (Farbenfabriken) 930*.
Bromdiamidochrysazinmonosulfosäure (Farbenfabriken) 931*.
Bromdiazobenzolbromphenylhydrazid (Wohl u. Schiff) 898.
Bromdiazobenzolphenylhydrazid (Wohl u. Schiff) 898.
Bromdiazobenzolsäure (Hoff) 47.
Bromdiazobenzolsulfonsäure, Syndiazotate (Gerilowski) 895.
Bromdihydrocampholytische Säure (Noyes u. Phillips) 1071.

Digitized by Google

Bromdimethyläthylen (Wislicenus und Schmidt) 1258.
Bromdimethylphloroglucin (Rohm) 565.
Bromdinitroanthrarufinmonosulfosäure (Farbenfabriken) 930*.
Bromdinitrobenzol (Bandrowski) 848.
Bromdinitrochrysazinmonosulfosäure (Farbenfabriken) 931*.
Bromfenchen (Czerny) 859.
Bromfenchon (Czerny) 859; (Balbiano) 1272.
Bromformanilid (Chattaway u. Orton) 851.
Bromformnaphtalid (Chattaway u. Orton) 851. 852.
Bromgelatine, Veränderungen durch das Licht (Englisch) 155.
Bromhexahydrotoluylsäure, Krystallform (Wernadsky) 25.
Bromindon (Schlofsberg) 869.
Bromindondicarboxylglutakonsäureäthylester (Lanser u. Wiedermann) 868.
Bromindonoxim (Schlofsberg) 869.
Bromindonresorcinäther (Lanser u. Wiedermann) 868.
Bromisobuttersäureäthylester, Kondensation mit Malonsäureester (Lawrence) 368. — Einw. von Zink auf ein Gemisch mit Ameisenester (Michailenko u. Jaworski) 529.
Bromisoterebinsäure, Krystallform (Stuber) 759.
Bromkresotin (Thiele u. Eichwede) 374.
Bromlithium, Maximum d. Dichte d. wss. Lsg. (de Coppet) 515.
Bromnaphtochinonacetylaceton (Hirsch) 868.
Bromnaphtofuran (Stoermer, Richter u. Grälert) 1078.
Bromnaphtylamin (Chattaway u. Orton) 852.
Bromnitroacetanilid (Chattaway u. Orton) 851.
Bromnitroanilin (Hoff) 47.
Bromoxybuttersäure (Melikoff) 425.
Brompernitrosocampher (Angelico u. Montalbano) 1070.
Bromphenylacetylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 44.
Bromphenylakrosazon (Wohl u. Neuberg) 1199.
Bromphenylendiamin (Morgan) 951.
Bromphenylerythrulosazon 33.
Bromphenylhydrazon (Giemsa) 1200.
Bromphenylmethylchlorpyrazol (Michaëlis u. Schwabe) 977.
Bromphenylmethylthiazolin (Saulmann) 910.
Bromphenylthiazolin (Saulmann) 910.
Brompropionylacetpseudocumidin (Kunckell) 963.
Brompropionylacettoluid (Kunckell) 963.
Brompropionylacetxylidin (Kunckell) 963.
Brompropylaminbromhydrat (Strauſs) 1098.
Brompropyldihydroisoindol (Fränkel) 1114.
Brompseudobutylen (Wislicenus u. Schmidt) 1257.
Brompyrrolidon (Tafel u. Stern) 427.
Bromterephtalsäure, Veresterung (Wegscheider u. Bittner) 1016.
Bromtiglinsäure (Wislicenus u. Henze) 1261.
Bromverbb., Farbe bei sehr niedriger Temperatur (Kastle) 157.
Bromwasserstoffcrotonylen, Derivv. (Wislicenus u. Schmidt) 1257.
Bromxylidin (Fischer u. Windaus) 324.
Bronzefolien, Darst. (Oeser) 1192*.
Brotbereitung (Leblin) 62.
Brotbildung (Guess) 124.
Brücke zur Best. der elektromotor. Kraft (Morgan) 2.
Bürette für genaue Gasanalyse (Whitoe) 396.
Bürettenschwimmer, Fehlerquelle (Thiele) 2.
Butadin (Kondakow) 1062.
Butanreihe, Bromderivv. (Mouneyrat) 721.
Butter (Beythien) 986. — Best. d. flüchtigen Fettsäuren (Seyda) 785. — dänische, Zus. (Faber) 746. — Einw. d. Schimmelpilze (Hanuš u. Stocky) 922. — Erkennung (Hummel) 402. — Gewichtsvermehrung (Weems u. Bouska) 1129. — mikroskopische Identifikation (Crampton) 1038. — Nachw. v. Kokosfett (Indemans) 1134. — refraktometr. Unters. (Partheil u. Velsen) 215. — Wassergehalt (Weems u. Bouska) 1128.
Butterfett, Lichtbrechungsverm. u. Jodzahlen 292.
Butterproben aus versch. Ländern (Estcourt) 70.
Butylallylmethylcarbinamin (Braun u. Stechele) 36.
Butylamin, sekundäres (Berad) 944.
Butylenthioharnstoff (Strauſs) 1099.
Butylisocyanid (Wade) 366.
Butylmethylphtalsäure (Bauer) 894.
Butyltoluole (Niemczycki) 468.
Butyltoluolsäure (Baur) 894.
Butyltolylmethylketon (Baur) 894.
Butylxylidin (Baur) 893.
Butylxylol, Derivv. (Baur) 893.
Butylxylylcyanid (Baur) 894.
Butylxylylmethylketon (Baur) 894.
Butyrolakton, Diazoxyd (Wolff u. Lüttringhaus) 579.
Butyrylleukomethylenblau (Cohn) 117.
Butyrylleukomethylenblau (Cohn) 883*.
Butyrylsemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.

Caeruleïn (Dufet) 1287.
Cäsiumtitanalaun, Krystallform (Bartalini) 810.
Cäsiumzink, selensaures, Krystallform (Tutton) 707.
Caffeïn (Paul und Cownley) 278. — Einw. v. Jod (Kippenberger) 745. — quant. Bk. (Jolles) 431. — synthetischer Aufbau (Traube) 1204.

Digitized by Google

Calcit, Bez. zu Aragonit (Foote) 209. — partielle Perimorphose (Knett) 542.
Calcium, Nachweis (Dumesnil) 145. — Silicide (Bradley) 890. — Trennung (Küster) 544.
Calciumaluminat (Allen u. Rogers) 1059.
Calciumaluminate (Dufau) 890.
Calciumdioxyd (de Forcrand) 18.
Calciumcarbid, Behandlung (Bilbie und Drivet) 1042*. — Darst. (Leede) 702*. — Unters. (Caro) 65.
Calciumcarbonat, Löslichkeit (Bodländer) 934.
Calciumoxyd, Hydratationsgeschwindigkeit (Rohland) 1138.
Calciumperoxydhydrate (de Forcrand) 17.
Camphansäure (Tiemann u. Tigges) 1176.
Camphan, Einw. rauchender Salpetersäure (Bouveault) 261.
Camphenamin (Duden u. Macintyre) 1020.
Camphenpyrrolidinderivate (Duden u. Treff) 1018.
Camphenpyrrolin, Derivv. (Duden u. Treff) 1018.
Camphenylharnstoff (Duden, Macintyre u. Robertson) 1022.
Campher, Dioxime (Angelico) 573; (Angelico u. Montalbano) 1070. — polarimetrische Best. in campherhaltigen Ölen (Leonard u. Smith) 745.
Campherdioxim (Angelico u. Montalbano) 1070.
Camphergruppe, Pyrrolverbb. (Duden u. Treff) 1017. — synthetische Basen (Duden) 1017. — Untersuchungen (Rimini) 331.
Campherimin, Zersetzungsprodd. (Mahla u. Tiemann) 331.
Camphernitrilsäure, (Tiemann, Lemme u. Kerschbaum) 1177. — Konst. (Tiemann u. Tigges) 1178.
Camphernitrilsäureamid (Tiemann u. Tigges) 1178.
Campheroximessigsäure (Forster u. Hart-Smith) 967.
Campherring, Aufspaltung (Tiemann, Lemme u. Kerschbaum) 1177.
Camphersäure, Synthese (Perkin jun. und Thorpe) 332.
Camphersäure (Angelico) 574; (Angelico u. Montalbano) 1070. (Noyes u. Phillips) 1070; (Bakunin) 1277.
Camphersäureanhydrid, Einw. v. Aluminiumchlorid (Blanc) 765.
Campholakton (Tiemann u. Tigges) 1177.
Campholensäure (Blanc) 765; (Tiemann u. Kerschbaum) 968.
Campholytische Säure (Blanc) 765; (Noyes u. Phillips) 1070.
Campholytolakton (Tiemann u. Kerschbaum) 1176.
Campholytsäure (Tiemann u. Kerschbaum) 1175.
Camphononsäure (Lapworth) 634.
Camphorid (Testoni) 1273.
Canadabalsam (Tschirch u. Brüning) 970.
Canadinsäure (Tschirch u. Brüning) 970.
Canadolsäure (Tschirch u. Brüning) 970.
Canadoresen (Tschirch u. Brüning) 970.
Caprylsäure (Schimmel & Co.) 969.
Caragheenmoos, Kohlehydrate (Sebor) 846.
Carbäthoxythiourethan (Barnes) 530.
Carbamidamidine (Wheeler u. Sanders) 530.
Carbamidimidoester (Wheeler u. Sanders) 530.
Carbaminsäureester sekundärer Alkohole (Farbenfabriken) 997*.
Carbaminthioglykolsäure (Wheeler und Barnes) 583.
Carbanilphenyläthylidencyklotriazan (Voswinckel) 1124.
Carbid, Darst. v. Prefslingen od. Würfeln (Elektrizitäts-A.-G.) 1043*.
Carboäthylsemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Carbodiazid (Cazeneuve) 192.
Carbodiphenylimid (Schall) 49.
Carbolsäureverbandstoffe (Uts) 1182.
Carbonate, Best. neben Dicarbonaten (Cameron) 212.
Carbonsäurephenylmethylchlorpyrazol (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Carbonylferrocyanwasserstoffsäure (Müller) 319.
Carborund (Mabery) 1006.
Carbostyril, Schicksal im Tierkörper (v. Fenyvessy) 1180.
Carbostyrilglykuronsäure (v. Fenyvessy) 1180.
Carboxäthylamidosalicylsäure (Zahn) 440.
Carboxyalkylanthranilsäuren, Darstellung (Farbenfabriken) 794*.
Cardamomen, Asche (Griffiths) 638.
Carnallit als Dünger (Jüfsen u. Dorsch) 1045*.
Carnallit, Nutzbarmachung für d. elektrolytische Herst. v. Magnesium u. Chlor (Aluminium-Magnesiumfab.) 1096*.
Carnosin (Gulewitzsch u. Amiradžibè) 344.
Carnotit (Hillebrand u. Ransome) 987.
Carophyllen (Burgess) 1164.
Carvakrylpiperidid (Hildebrandt) 202.
Carvon, Best. in ätherischen Ölen (Walther) 970.
Carvotanaceton (Semmler) 966.
Cascarillöl, Bestandteile (Thoms) 574.
Caseïn, phosphor- u. stickstoffhaltige Säure (Knoll & Co.) 1002*.
Caseïnverbindungen, wasserlösliche, Gewinnung mittels citronensaurer Salze (Nutricia) 1144*.
Casseler Braun, Analyse (Borntraeger) 294.
Cassiaöl (Burgess) 1164.
Cathartinsäure (Tschirsch u. Hiepe) 872.
Ceanothin (Gordin) 444.
Cedernnufsöl (v. Schmölling) 985.

Digitized by Google

Celluloid, ebenholzartiges (Rheinische Gummi- u. Cell.-Fabr.) 231*.
Celluloidähnliche Masse (Kohl) 1002*.
Celluloidklischees, Darst. (Lorch) 1189*.
Cellulose, Acetylderivv. (Vignon u. Gerin) 1069. — Best. (Lebbin; Beck) 290.; (Kleiber) 499; (Lebbin) 693. — Darst. v. Gewebefasern (Dreaper u. Tompkins) 1043*. — gefällte (Vignon) 1151. — Molekulargewicht (Nastukoff) 430. — merzerisierte (Vignon) 1151. — Vorbereitung zwecks direkter Auflsg. (Fremery u. Urban) 550*.
Celluloseester, Darst. (Henckel-Donnersmark) 510*.
Celluloselösungen, Darst. (La Soc. gen. pour la Fabr. des matières plastiques) 1043*.
Cellulosenitrate, Unters. (Luck u. Cross) 698.
Cement, Prüfung (Klein u. Peckham) 648.
Cemente hydraulische, Konst. (Rebuffat) 824.
Cementit (Roozeboom) 706.
Cer, Best. (v. Knorre) 898. — Doppelnitrate (Meyer u. Jacoby) 419. 420. — Reindarstellung (Meyer u. Marckwald) 1229.
Cerebron (Woerner u. Thierfelder) 1156.
Cerisulfate (Muthmann u. Stützel) 289.
Ceriterden, Trennung aus Monazitsand (Meyer u. Marckwald) 1229.
Ceroxalat, Zus. u. Best. (Power u. Shedden) 621.
Cersalze, Oxydation (Job) 86.
Céruléite (Dufet) 1287.
Cerussit (Kaiser) 208.
Cetylcytisin (Rauwerda) 269.
Chabasite v. Sardinien (Rimatori) 814.
Chelerythrin (Murrill u. Schlotterbeck) 888.
Chenolylphenylthiosemicarbazid (Marckwald u. Meyer) 837.
Chilesalpeter, Best. v. Perchlorat (Blattner u. Brasseur) 780.
Chinacetophenonäthyläther (Blumstein u. v. Kostanecki) 109.
Chinacetophenondiäthyläther (Crivelli u. v. Kostanecki) 1905.
Chinacetophenonmonoäthyläther (v. Kostanecki u. Seifart) 911.
Chinaldylhydrazin (Marckwald u. Chain) 339.
Chinhydron (Borsche) 627.
Chinin, Glycerinphosphht (Prunier) 1028.
Chininchloridsulfat 281.
Chininhydrochlorid (Paul u. Cownley) 278.
Chininkohlensäureamid, Substitutionsprodd. (Vereinigte Chininfabriken etc.) 404.
Chininphosphorsäureester, tertiärer, Darst. (Ver. Chininfabr. Zimmer & Co.) 1189*.
Chininum lygosinatum 591.
Chinizarin, Bromierungsprodd. (Liebermann u. Riiber) 103. — Homologe (von Niementowski) 102.
Chinochinolin (Willgerodt) 112.
Chinochinolinchinolindicarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1121.
Chinolin, jodiertes (Edinger u. Schumacher) 1119.
Chinolinäthyliumjodid (Decker) 875.
Chinolinalkyliumsalze, Nitrierung (Decker) 875.
Chinoline (Ullmann u. Wenner) 914.
Chinolinjodmethylat (Marckwald u. Meyer) 337.
Chinolone, Konst. (Decker) 1081.
Chinolylhydrazin (Marckwald und Meyer) 337.
Chinolylsemicarbazid (Marckwald u. Meyer) 337.
Chinomethylchinolin (Willgerodt u. Jablonski) 1121.
Chinomethylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1120; (Willgerodt u. v. Neander) 1121.
Chinonbildung (Kehrmann) 1211.
Chinondioxime, Einw. v. N_2O_4 (Tortorici) 325.
Chinone, Einw. v. Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure (Thiele u. Winter) 374.
Chinone heterocyklischer Verbb. (Zincke) 379.
Chinonimide d. Anthracenreihe, Darst. (Farbenfabriken) 831*.
Chinophenylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1120; Willgerodt u. v. Neander) 1121.
Chinophenylchinolincarbonsulfosäure (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Chinophenylchinolin (Willgerodt u. Jablonski) 1221; (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Chinopyridine, Ableitung u. Benennung (Willgerodt) 112.
Chinosulfonsäurephenylchinolin (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Chirol (Riedel) 281.
Chlor, Best. im Magensaft (Meillère) 65. — Darst. aus Chloriden (Clemm) 1222*. — Darst. aus $MgCl_2$ (Naef) 228*. — Entladungspotential (Müller) 153. — spez. Gew. beim Siedepunkt (Drugman u. Ramsay) 1145. — verflüssigtes (Lange) 417.
Chloracetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid (Kehrmann u. Barche) 1245.
Chloracetanilid (Hoff) 48.
Chloracetanilide, Einw. von KCyS (Frerichs u. Beckurts) 1270. — Einw. von KHS, KCy und KCyS (Groth) 1269.
Chloracetmethylanilid (Grothe) 1268.
Chloracetphenetidid (Grothe) 1268.
Chloracettoluid (Grothe) 1268.
Chloracetxylidid (Grothe) 1268.
Chloracetylacetanilid (Kunckell, Trentler u. Hecker) 962.
Chloacetylacetpseudocumidin (Kunckell u. Hecker) 963.

Digitized by Google

Chloracetylacettoluid (Kunckell u. Hecker) 963.
Chloracetylacetxylidin (Kunckell u. Hecker) 963.
Chloracetylamidobenzoësäure, Ester (Einhorn u. Oppenheimer) 244.
Chloracetylamidooxybenzoësäure, Ester (Einhorn u. Oppenheimer) 244.
Chloracetylamidosalicylsäure (Einhorn) 304*.
Chloracetylamidotoluol (Kunckell u. Hecker) 963.
Chloracetylamidozimmtsäure, Ester (Einhorn und Oppenheimer) 244.
Chloracetylanthranilsäure, Ester (Einhorn u. Oppenheimer) 244.
Chloracetylnitroacettoluid (Kunckell u. Hecker) 963.
Chloracetylsemicarbazinspropionsäure (Bailay u. Acree) 108.
Chloräthoxynaphtochinon (Hirsch) 867.
Chloral, Siedepunkt (Christensen) 1150. — Superoxyd (Baeyer u. Villiger) 940.
Chloralamidooxybenzoësäureester, Darst. (Kalle & Co.) 791*.
Chloraldehydophenoxyessigsäure (Stoermer, Richter u. Grälert) 1078.
Chloralhydrat (Kalle & Co.) 1141*.
Chloralmethylbenzylhydrazon (Curtius u. Sprenger) 672.
Chloralorthoform 878.
Chloramidoanthrachinonsulfosäure (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 1143*.
Chlorammonium, Maximum d. Dichte d. wss. Lsg. (de Coppet) 515.
Chloranil (Kehrmann) 1211.
Chloranilalloxan (Böhringer & Söhne) 790*.
Chloranilin, Nitrierung (Chattaway, Orton u. Evans) 1237.
Chlorat, Best. neben Chlorid u. Perchlorat (Blattner u. Brasseur) 820.
Chlorat, Darst. (Häussermann) 746.
Chlorate, Best. d. Oxydationsvermögens (Felli) 753. — Zers. (Sodeau) 84.
Chlorbenzaldehyd, Darst. (Kalle & Co.) 460*. — Gewinnung (Kalle & Co.) 1168*.
Chlorbenzanilid (Chattaway u. Orton) 851.
Chlorbenzoësäure, Nitrierung (Holleman u. Lehmkuhl) 847.
Chlorbenzoësäuren, Einw. v. Salpetersäure (Montague) 258.
Chlorbenzol, Nitrierung (Holleman u. de Bruyn) 847.
Chlorbenzoldiazoniumsulfat (Hantzsch) 955.
Chlorbenzylanilin (Bamberger u. Müller) 1104.
Chlorbenzylchlorbenzaldoximäther (Schroeter u. Peschkes) 868.
Chlorbenzylchlorid (Schroeter u. Peschkes) 367.
Chlorbenzylhydroxylamin (Schroeter und Peschkes) 368.
Chlorbenzyloxyharnstoff (Schroeter und Peschkes) 368.
Chlorbenzylphenylnitrosamin (Bamberger u. Müller) 1103.
Chlorbromacetanilid (Chattaway u. Orton) 851.
Chlorbromtetronsäure-(α) (Wolff u. Fertig) 580.
Chlorcamphenamin (Duden, Macintyre und Robertson) 1021.
Chlorchrysoidinchlorhydrat (Morgan) 951.
Chlorchinophenylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1120; (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Chlorcrotonsäure (Lespieau) 87.
Chlorcumaron (Stoermer, Richter u. Grälert) 1077.
Chlordiäthylanilalloxan (Böhringer und Söhne) 790*.
Chlordiazobenzolphenylhydrazid (Wohl u. Schiff) 898.
Chlordimethylalloxan (Böhringer u. Söhne) 790*.
Chlordinitranilin (Hoff) 48.
Chlordinitrophenol (Hoff) 48.
Chlordinitrotoluol (Reverdin u. Crépieux) 949.
Chlorformanilid (Chattawy u. Orton) 851.
Chlorheptoxyd (Michael u. Conn) 10.
Chlorhydrakrylsäure (Melikoff) 425.
Chlorhydrochinondiacetat (Thiele u. Winter) 375.
Chlorid, Best. neben Chlorat u. Perchlorat (Blattnet u. Brasseur) 820.
Chloride d. Metalle, Zers. (de Coninck) 163.
Chlorindigo, Darst. (v. Janson) 700*.
Chlorindoncyanacetamid (Lanser u. Wiedermann) 868.
Chlorindonmalonester, Phenylhydrazon (Lanser u. Wiedermann) 868.
Chlorindonmalonitril (Lanser u. Wiedermann) 868.
Chlormethylalkohol (Farbenfabriken) 795*. 928*.
Chlormilchsäure (Melikoff) 425.
Chlormorphid (Schryver u. Lees) 635.
Chlornaphtochinon (Russig) 679.
Chlornaphtochinonacetessigester (Hirsch) 867.
Chlornaphtochinonacetessigsäureäthylester (Michel) 866.
Chlornaphtochinonacetylaceton (Michel) 866; (Hirsch) 867.
Chlornaphtochinonbenzoylaceton (Michel) 866; (Hirsch) 867.
Chlornaphtochinonbenzoylessigsäuremethylester (Michel) 866; (Hirsch) 867.
Chlornaphtochinonbenzylcyanid (Michel) 866.
Chlornaphtochinondesoxybenzoin (Hirsch) 868.
Chlornaphtochinondihydroresorcin (Michel) 867.

Digitized by Google

Chlornaphtochinonmalonester (Hirsch) 867.
Chlornaphtochinonmalonsäurediäthylester (Michel) 866.
Chlornaphtochinonoxalessigester (Hirsch) 868.
Chlornaphtochinonoxalessigsäurediäthylester (Michel) 866.
Chlornaphtofuran (Stoermer, Richter und Grälert) 1078.
Chlornitracetanilid (Hoff) 48.
Chlornitranile, Darstellung (Cassella & Co.) 360*.
Chlornitroaminotoluol (Reverdin und Crépieux) 949.
Chlornitrobenzaldehyd (v. Janson) 700*.
Chlornitrobenzylalkohol (v. Janson) 700*.
Chlorophyll (Marchlewski u. Schunck) 348. 769. 1082.
Chlorophyll, Assimilation (Friedel) 769. — in Zimmerpflanzen (Griffon) 128.
Chloroxybenzoësäuren (Mazzara und Bertozzi) 675.
Chloroxyphenylessigsäure (Stoermer) 1079.
Chloroxyvaleriansäure (Melikoff) 425. 426.
Chlorparanitranilin, Azoderivate (Cassella & Co.) 698*.
Chlorphenäthylmorpholon (Bischoff) 195.
Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 44; (Chattaway, Norton u. Hurtley) 191.
Chlorphenylendiamin (Morgan) 951.
Chlorpropionacetal (Wohl u. Emmerich) 947.
Chlortoluol, Nitrierung (Reverdin u. Crépieux) 949. — Nitrierung (Reverdin u. u. Crépieux) 1207.
Chlortoluylendiamin (Reverdin u. Crépieux) 949; (Morgan) 951.
Chlortolylisochinolin, Krystallform (Täuber) 759.
Chlortribromäthyl, Acetat (Gabutti) 811.
Chlortruxon (Manthey) 1238.
Cholalsäure (Berthelot) 78.
Cholin (Greimer) 981.
Chrom, Best. in Wolframlegierungen (Ibbotson u. Brearley) 1187. — elektromotorische Kraft u. optische Konstanten (Micheli) 809. — geschmolzenes, regulinisches, Darst. (Goldschmidt) 1003*. — periodische Erscheinungen bei d. Auflsg. in Säuren (Ostwald) 935. 1053.
Chromatophore. Veränderung durch Enzyme (Koning) 1279.
Chromeisenerze, Aufschliefsung durch Borax (Mac Ivor) 742.
Chromeisenerzlagerstätte bei Kraubat (Ryba) 1288.
Chromiake (Pfeiffer) 421.
Chromochlorid (Böhringer & Söhne) 1223*.
Chromogene, Einfl. d. Stellung auf die Nüance (Reverdin u. Crépieux) 812. 958. 1208.
Chromosulfat (Böhringer & Söhne) 1223*.
Chromoverbb., Verh. gegen O (Manchot u. Herzog) 165.
Chromoxyd, elektrolytische Darst. (Street) 151*.
Chromoxydsalze, Darst. durch elektrolytische Reduktion v. Chromoxydsalzen (Böhringer & Söhne) 1223*.
Chromsäure, jodometrische Best. (Seubert) 1291. — maſsanalyt. Best. (Reichard) 398.
Chromstahl, Analyse (Mac Kenna) 644.
Chromverbb. (Rinne) 207.
Chrysean (Hellsing) 265.
Chryson, Oxydationsprodd. (Graebe u. Hoenigsberger) 378.
Chrysonsäureamid (Graebe u. Hoenigsberger) 379.
Chrysochinon (Graebe u. Hoenigsberger) 378.
Chrysochinonoxim (Graebe u. Hoenigsberger) 379.
Chrysoketon (Graebe und Hoenigsberger) 378.
Chrysoketoncarbonsäure (Graebe u. Hoenigsberger) 379.
Chylusfett, Zus. (Erben) 918.
Chylusflüssigkeit, menschliche (Panzer) 685.
Cinchonidinkohlensäurephenetidid (Zimmer & Co.) 404*.
Cinchonin, Krystallform (Täuber) 758. — malaminsaures (Luts) 1011. — Phenylurethan (Skraup u. Zwerger) 637. — Umlagerung (Wegscheider) 115. 517.
Cinchoninchlorid (Skraup u. Zwerger) 637.
Cinchoninsäure (Skraup) 636.
Cinnamoylsemicarbaziopropionsäure (Bailey u. Acree) 107.
Cinnamylbenzylcyanid (Erlenmeyer jun.) 377.
Cinnamyldihydrotrimethylchinolin (Boeris) 27.
Cinnamylguajakol (Cohn) 438.
Cinnamylidenbromnaphtylamin (Morgan) 973.
Cinnamylidenessigsäure (Liebermann u. Rüber) 858.
Citrakonsäure (Perdrix) 665.
Citrakonsäure (Bakunin) 1277.
Citral (Barbier) 573. — Farbenrk. (Burgess) 1164.
Citronellal (Burgess) 1164.
Citronellol (Bouveault) 95.
Citronenessenz (Wender u. Gregor) 447.
Citronenöl (Schimmel & Co.) 969. — Wertbest. (Walther) 903.
Citronensäure (Perdrix) 665. — im Saturationsschlamm (Andrlik) 825.
Citronensaft (Beythien) 986.
Citrophen, Farbrk. mit Kaliumpermanganat (Maas) 1215.
Cochenillekarmin (Landau) 907.
Cochenillesäure, Diketohydrindenabkömmlinge (Landau) 908. — gemischte Ester (Landau) 907.

Digitized by Google

Cochenillesäuretetramethylester (Landau) 908.
Cochenilletrimethylestersäure (Landau) 908.
Codeïn (Leroy) 768. — Verh. geg. d. Diasork. (Careano) 288.
Cörulein (Schoen) 748. — Konst. (Orndorff u. Brewer) 99.
Conalbumin (Osborne u. Campbell) 589.
Conicin (Berthelot) 78.
Coniin, toxikolog. Unters. (Vitali u. Stroppa) 114.
Consolicin (Greimer) 981.
Consolidin (Greimer) 981.
Copaivabalsam (Bell) 535.
Colchicin, Abscheidung u. Best. (Gordin u. Prescott) 784.
Columbinin (Panormow) 770.
Coma diabeticum, Pathologie (Grube) 1030.
Coniferenharze (Tschirch) 1241.
Cotarnin (Decker) 269. 875.
Cotaruincyanid (Hantzsch u. Kalb) 483.
Cottonöl, Identifizierung (Raikow) 400.
Crotonsäureäthylester, Kondensation mit Oxalsäureester (Lapworth) 173.
Crurin, Zus. (Gaebler) 1182.
Cumarilsäure (Simonis u. Wenzel) 858.
Cumarin (Simonis u. Wenzel) 329.
Cumarine, gebromte (Simonis u. Wenzel) 858.
Cumaron (Simonis u. Wenzel) 331. 858; — (Stoermer) 1073.
Cumarone, homologe, Vork. im Teer (Stoermer u. Boes) 1243.
Cumaronharz (Kraemer u. Spilker) 863.
Cumaronreihe, Abbaurkk. (Stoermer) 1071. 1079.
Cuminalkohol (Semmler) 94.
Cuminsäure (Semmler) 95.
Cuminuroflavin (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Cuminuroflavinmonoanilid (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Cuminursäureester (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Cuminylidenbromnaphtylamin (Morgan) 973.
Cuminylidenchlornaphtylamin (Morgan) 973.
Cumoroylameisensäure (Stoermer) 1078.
Cuprichlorid, Zers. (de Coninck) 865.
Curangin 281.
Curare, Gegengift (Pal) 1031.
Cyan, Best. im Gase (Nauss) 786.
Cyanacetamid (Sachs) 1224*. — Kondensation mit Chloroform (Errera) 1201.
Cyanacettoluidid (Grothe) 1269.
Cyanacetxylidid (Grothe) 1269.
Cyanacetylguanidin (Traube) 1168*.
Cyanacetylharnstoff, Darst. (Traube) 1205.
Cyanacetylmethylharnstoff (Traube) 1205.
Cyananilin (Meves) 188.
Cyananisidin (Meves) 189.
Cyanbenzalchlorid (Moses) 902.
Cyanbenzaldehyd (Moses) 901.
Cyanbenzidin (Meves) 189.
Cyanbenzylchlorid (Moses) 901.
Cyanbenzylrhodanid (Moses) 901.
Cyancamphersäure, Derivv. (Lapworth) 96. 634.
Cyancyanalkalien, Darst. aus Gasreinigungsmasse (Lindeman) 701*.
Cyandimethylglutarsäureäthylester (Howles, Thorpe u. Udall) 40.
Cyandimethylglutarsäureester (Howles, Thorpe u. Udall) 467.
Cyandiphenylmethan (Moses) 901.
Cyanessigsäure (Thorpe) 38.
Cyanessigsäureester, substituierte, Einw. auf Diazobenzolchlorid u. Tetrazodiphenylchlorid (Favrel) 532.
Cyanhydrozimmtsäure (Moses) 901.
Cyanide, Darst. (Frank u. Caro) 1222*.
Cyanimidobenzoylpropionsäureester, Krystallform (Täuber) 759.
Cyanisopropylbuttersäureester (Howles, Thorpe u. Udall) 467.
Cyanisopropylglutarsäureester (Howles, Thorpe u. Udall) 467.
Cyanmethylbuttersäureester (Howles, Thorpe u. Udall) 467.
Cyanmethylisopropylglutarsäureäthylester (Howles, Thorpe u. Udall) 39.
Cyannatrium, sodafreies, Darst. (Dtsch. Gold- u. Silber-Scheideanstalt) 549*.
Cyanphenetidin (Meves) 189.
Cyanphenylendiamin (Meves) 190.
Cyanpiperidin (v. Braun) 950.
Cyanprodukte, Gewinnung aus Gasen der trockenen Destillation (Bueb) 827*.
Cyanselenverbb. (Muthmann u. Schroeder) 181.
Cyantetramethylglutarsäureester (Thorpe u. Young) 39.
Cyantetraminbenzoësäure (Nietski u. Petri) 183.
Cyantoluidin (Meves) 189.
Cyantriäthoxyphenylguanidin (Meves) 189.
Cyantriaminoxybenzamid (Nietski u. Petri) 183.
Cyantrianisylguanidin (Meves) 189.
Cyantrimethylbuttersäureester (Thorpe) 466.
Cyantrinaphtylguanidin (Meves) 189.
Cyantriphenylguanidin (Meves) 189.
Cyantriphenylmethan (Moses) 902.
Cyanwasserstoff, Konst. (Wade) 866.
Cyanverbindungen aus Schlempe- u. ähnlichen Gasen (Bueb) 702*.
Cyanxylalphtalid (Goldberg) 1111.
Cyanzimmtsäure (Moses) 901.
Cyklische Verbindungen (Markownikow u. Tscherdynzew) 630. — Oxydation (Markownikow) 631.
Cykloheptencarbonsäure (Roth) 415.
Cyklohexanmethylcarbonsäure (Wernadsky) 25.
Cyklohexanon (Wallach) 632.

Digitized by Google

Cyklohexanonisoxim (Wallach) 632.
Cyklomethylhexanon (Wallach) 632.
Cyklomethylpentanon (Wallach) 632.
Cymol (Klason) 860; (Kraemer u. Spilker) 865.
Cynoglossin (Greimer) 981.
Cystin in verdorbenem W. (Causse) 208. — Nachw. in verdorbenen Wässern (Molinié) 1215.
Cytisin (Rauwerda) 268. 876.
Cytotoxine (Metchnikoff) 389; (Metalnikoff) 1031.

Damascenin (Pommerehne) 981.
Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische (v. Zawidzki) 1005.
Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Fll. (Taylor) 235. 757.
Dampfkessel, Leistung (Bunte) 695.
Darminhalt, Fermente (Hemmeter) 487.
Darmsteine, hervorgebracht durch Einführung v. Magnesia (Gascard) 1031.
Darmwandung, Permeabilität für Substanzen v. hohem Molekulargew. (Friedenthal) 771.
Darwiniaöle (Schimmel & Co.) 969.
Decarbousninsäure, Diacetylderiv. (Paternò) 767.
Decylaldehyd (Schimmel & Co.) 969.
Decylen (Kishner) 726.
Decylensäure (Wallach) 633.
Dehydracetsäure (Collie) 318. 625.; (Wedekind) 561.
Dehydrodivanillin (Bentley) 566.
Dehydrohomocamphersäure (Lapworth) 634.
Dehydrothiotoluidinsulfosäure (The Clayton Anilin Co.) 709*
Dehydrothioxylidin (Ges. f. chem. Industrie) 704*.
Denitrifikation (Pfeiffer u. Lemmermann) 1085.
Desinfektion durch Alkoholdämpfe (v. Brunn) 1160. — mittels Formaldehyds (Chem. Fab. auf Aktien) 609*. — mit Formaldehyd (Czaplewski) 642. — mittels Formaldehyddämpfen (Soc. marseillaise d'higiène) 932*. — mit Typhusbazillen infizierter Badewässer (Babucke) 277. — der tuberkulösen Sputa in Wohnräumen (Ottolenghi) 733.
Desinfizieren tierischer Haare (Frank) 932*. 1002*.
Desmotropie (Rabe) 1232.
Desoxalsäureester, Krystallform (Milch) 25.
Desoxybenzoinbenzalanilin (Francis) 971.
Desoxybenzoinbenzalaniline (Francis) 1241. 971.
Desoxymorphin (Schryver u. Lees) 635.
Destillation, fraktion., Veranschaulichung (Raikow) 519.
Destillationen im Dampfstrom (Streatfeild u. Southerden) 753.
Destillationsaufsatz (Hirschel) 1193. — bei N-Best. (Mehring) 140.
Destillieren v. Fll. (Theissen) 791*.
Desylessigsäure, Krystallform (Bruhns) 761.
Desylessigsäurehydroxylaceton, Krystallform (Bruhns) 761.
Dextrin (Petit) 666. — Erhöhung der Löslichkeit (Liesegang) 799*.
Dextrose (Stover) 1068. — in den Blättern der Rübe (Lindet) 179.
Diabas (Watson) 350.
Diacetaldehyddiperoxyd (Baeyer u. Villiger) 940.
Diacetaldehydperoxydhydrat (Baeyer und Villiger) 940.
Diaceturie (Kobert) 920.
Diacetylaceton, Orcinderivv. (Collie und Steele) 625.
Diacetylaminophenol (Meldola u. Wechsler) 1207.
Diacetylbromphenylendiamin (Morgan) 951.
Diacetylchlorphenylendiamin (Morgan) 951.
Diacetylchlortoluylendiamin (Morgan) 951.
Diacetyldiäthyltartrat (Crae u. Patterson) 870. 762.
Diacetyldiaminohexan (Curtius u. Clemm) 1064.
Diacetyldibenzylhydrazin (Curtius) 670.
Diacetyldichlorphenylendiamin (Morgan) 951.
Diacetyldimerkaptol (Posner) 1209.
Diacetyldimethyldibenzylhydrazin (Curtius u. Haager) 673.
Diacetyldinitrodibenzylhydrazin (Busch u. Weils) 959.
Diacetyldioxim, Diacetylderiv. (Ponzio) 624.
Diacetyldioxyessigsäure (Doebner) 177.
Diacetylglykol (Schmalzhofer) 1009.
Diacetylhydronaphtochinon (Russig) 678.
Diacetylhydronaphtochinoncarbonsäure (Russig) 680.
Diacetylindoxyl (Farbenfabriken) 655*. — Darst. (Farbenfabriken) 615*.
Diacetylindoxylcarbonsäure (Farbenfab.) 616*.
Diacetylmethyldibenzylhydrazin (Curtius u. Pfropfe) 671.
Diacetyltetrasulfon (Posner) 1209.
Diäthoxyacetylacetophenon (Crivelli u. v. Kostanecki) 905.
Diäthoxybenzoylacetophenon (Crivelli u. v. Kostanecki) 905. 911.
Diäthoxybromflavanon (Blumstein und v. Kostanecki) 109; (v. Konstanecki und Seifart) 911.
Diäthoxyflavanon (v. Kostanecki u. Seifart) 911.
Diäthoxyflavon (Blumstein u. v. Kostanecki) 109; (v. Kostanecki u. Seifart) 911.
Diäthoxyoxyflavon (Czajkowski etc.) 336.
Diäthylacetal, Verbrennungswärme (Delépine) 1150.

Digitized by Google

Diäthylamidoacetylamidosalicylsäure (Einhorn) 804*.
Diäthylamidoacetylamidosalicylsäuremethylester (Einhorn) 804*.
Diäthoxypropionsäure (Wohl u. Emmerich) 947.
Diäthylacetal (Wohl u. Neuberg) 1199.
Diäthylamidoanthrachinon (Soc. anonyme) 655*.
Diäthylamidooxybenzylbenzoësäure, Umwandlung in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure (Soc. anonyme) 655*.
Diäthylamin (Bevad) 725.
Diäthylaminobenzyltoluidin (Cohn und Fischer) 905.
Diäthylaminochlorphenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 791*.
Diäthylaminophenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Diäthylanilalloxan (Böhringer u. Söhne) 789*.
Diäthylanilin (Scholl u. Nörr) 194. — Einw. v. Bromcyan (Scholl u. Nörr) 198.
Diäthylarsin (Biginelli) 1067.
Diäthylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Diäthylceracidindisulfosäure (Fabinyi) 802*.
Diäthylaminodinaphtylmethan (Morgan) 264.
Diäthylformal, Verbrennungswärme (Delépine) 1150.
Diäthylglykokollamidosalicylsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 246.
Diäthylglykokollamidozimmtsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 245.
Diäthylharnsäure (Armstrong) 856.
Diäthylhexandionsäureäthylester (Dieckmann) 893.
Diäthylhydroxylamin (Bevad) 724.
Diäthylketon (Bevad) 944.
Diäthylkomenat (Tortorici) 635.
Diäthylphenylimidothiolcarbonat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Diäthylsulfonmethylpentanon (Posner) 1209.
Diäthylsulfonpentanon (Posner) 1209.
Diäthylthiocarbonsäureester, Phenylhydrazon (Wheeler und Barnes) 583.
Diäthyltriacetsäureester (Dieckmann) 893.
Dialkylhydrazine (Curtius) 669.
Dialphyläthylendiamin (Mills) 98. 635.
Dialphyldiamidoanthrachinone, Darst. von Nitroderivv. (Bad. Anilin- und Sodafab.) 649*. — Halogenderivv., Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 654*.
Dialphylidoanthrachinone (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 649*.
Diamant, grofser Krystall (Berwerth) 498.
Diamanten, brasilianische, Entstehung (Derby) 351.
Diamidoanthrachinon, Sulfosäure (Farbenfabriken) 651*.
Diamidoanthrachinone (Farbenfabriken) 509*. 510*. — halogensubstituierte, Darstellung (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1092*.
Diamidoanthrachrysondisulfosäure (Farbenfabriken) 1095*. 1191*.
Diamidoanthraflavinsäure (Farbwerke) 700*.
Diamidoanthrarufindisulfosäure (Farbenfabriken) 1191*.
Diamidoanthrarufinmonosulfosäure (Farbenfabriken) 546*.
Diamidochrysazindisulfosäure (Farbenfabriken) 1191*.
Diamidochrysazinmonosulfosäure (Farbenfabriken) 546*.
Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 546*.
Diamidodiphenylamin (Bandrowski) 852.
Diamidodiphenylmethan (Bamberger und Tschirner) 46.
Diamidophenylmethylchlorpyrazol (Michaëlis u. Behn) 976.
Diamidosalicylsäuren (Chem. Fab. v. Heyden) 1001*.
Diamidotetraphentrithiazin (Dtsch. Vidal-Farbstoff Akt.-Ges.) 547*.
Dinitrophenoxydinitrodiphenylamin (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 610*.
Dimethoxyphenanthren, Synthese (Pschorr u. Buckow) 275.
Didibromazobenzol (Bandrowski) 852.
Dicyanbenzylamin (Moses) 902.
Dilutidylsulfon (Marckwald, Klemm und Trabert) 112.
Diamine, Basizitätsdifferenz der beiden Aminogruppen (Bülow) 850.
Diaminoanilinophenylphenazoniumsalze (Fischer u. Hepp) 123.
Diaminocyanbenzoësäurechinonimid (Nietzki u. Petri) 183.
Diaminodioxypyrimidin (Traube) 1205.
Diaminohexan (Curtius u. Clemm) 1064. — Synthese (Curtius u. Clemm) 1062.
Diaminoisophtalsäurechinonimid (Nietzki u. Petri) 183.
Diaminonaphtol (Kehrmann u. Wolff) 101.
Diaminoktan, Synthese (Steller) 1064.
Diaminooxypyrimidin (Traube) 1168*.
Diaminophenonaphtoxazon (Kehrmann u. Barche) 1244.
Diaminophenyltolylmethan (Cohn u. Fischer) 905.
Diaminopropan, Synthese (Curtius und Clemm) 1062.
Diaminotrichlorpyridin (Sell u. Dootson) 110.
Dianilidoorthophosphorsäure (Autenrieth u. Rudolph) 432.
Dianilidophenylbenzochinon (Borsche) 627.
Dianisyldisazonaphtol (Möhlau und Kegel) 1106.
Diantipyrinmethan (Patein) 383.
Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen (Hargreaves) 826*.
Diastasen, anorgan. (Mouton) 1052.

Digitized by Google

Diatomeenwachs (Kraemer) 601.
Diazoacetophenon (Kobert) 920.
Diazoamidobenzol, Metallverbb. (Meunier) 325.
Diazoamidobenzoldisulfosäure, isomere Formen (Vaubel) 763.
Diazoamidopseudocumol (Hoff) 46.
Diazoamidotoluol (Hoff) 46.
Diazoanisolkalium (Hantzsch) 471.
Diazobenzoësäurephenylhydrazid (Wohl u. Schiff) 898. 899.
Diazobenzol, Bez. zu Azoxybenzol (Bamberger) 328. — Einw. auf Nitromethan (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 433.
Diazobenzolbenzylhydrazid (Wohl u. Schiff) 899.
Diazobenzolbromphenylhydrazid (Wohl u. Schiff) 898.
Diazobenzolhydrazinobenzoësäure (Wohl u. Schiff) 899.
Diazobenzolmethylphloroglucinmonomethyläther (Perkin u. Horsfall) 1211. 1212.
Diazobenzolnitrat (Rügheimer) 192.
Diazobenzolphloroglucinmonomethyläther (Perkin u. Allison) 1243.
Diazobenzolsäure (Hoff) 47.
Diazobenzoltoluidid (Wohl u. Schiff) 898.
Diazobenzoltolylhydrazid (Wohl u. Schiff) 898.
Diazocarbonsäure (Conrad u. v. Motesiczky) 609*.
Diazofrage (Bamberger) 1102.
Diazohaloide, Natur (Hantzsch) 473.
Diazohydrate (Engler u. Hantzsch) 469.
Diazohydrazide (Wohl u. Schiff) 897.
Diazonitroanisolhydrat (Meldola u. Wechsler) 958.
Diazoniumcyanide (Hantzsch) 472.
Diazoniumhydrate (Engler u. Hantzsch) 469.
Diazoniumsalze, Rk. mit Cuproverbb. (Hantzsch u. Blagden) 955. — Spaltung (Hantzsch) 952.
Diazopseudocumolkalium (Hantzsch) 471.
Diazopseudocumolsäure (Hoff) 46.
Diazoreaktion, Ehrlich'sche (Wesenberg) 67; (Carcano) 288.
Diazosalicylsäure (Zahn) 440.
Diazospaltung (Hantzsch) 952.
Diazosuccinaminsäureäther (Lutz) 1011.
Diazosulfanilsäure (Gerilowski) 471.
Diazotate (Hantzsch) 471.
Diazotetronsäure, Anhydrid (Wolff und Lüttringhaus) 579.
Diazothymolchlorid (Tortorici) 326.
Diazotierung (Meldola u. Wechsler) 958.
Diazotoluolimid (Wohl u. Schiff) 898.
Diazotoluolphenylhydrazid (Wohl u. Schiff) 898.
Diazotoluolsäure (Hoff) 46. 47.
Diazoverbindungen, Nomenklatur (Hantzsch) 957.
Dibenzalbernsteinsäure (Stobbe) 561.
Dibenzaldibenzylhydrazotetrason (Curtius) 670.
Dibenzaldiperoxyd (Baeyer und Villiger) 940.
Dibenzalglutarsäuredihydrazid (Curtius u. Clemm) 1063.
Dibenzalidosaccharinsäure (Van Ekenstein u. de Bruyn) 846.
Dibenzalkorksäuredihydrazid (Curtius und Clemm) 1063. 1064.
Dibenzalperoxydhydrat (Baeyer u. Villiger) 940.
Dibenzalsebacinsäuredihydrazid (Steller) 1065.
Dibenzenylazoxim (Bamberger) 253.
Dibenzophenylharnstoff (Dinglinger) 100.
Dibenzoylbenzylhydrazin (Curtius) 670.
Dibenzoylbromphenylendiamin (Morgan) 951.
Dibenzoylchlorphenylendiamin (Morgan) 951.
Dibenzoyldiäthyldinaphtylmethan (Morgan) 264.
Dibenzoyldiaminohexan (Curtius u. Clemm) 1064.
Dibenzoyldiaminopropan (Curtius u. Clemm) 1063.
Dibenzoyldibenzylhydrazin (Curtius) 670.
Dibenzoyldichlorphenylendiamin (Morgan) 951.
Dibenzoylhydrazin (Silberrad) 983. — Metallverbb. (Stollé und Benrath) 192. — Überführung in Azodibenzoyl (Stollé u. Benrath) 192.
Dibenzoylhydroxypyrazol (Wolff u. Lüttringhaus) 1115.
Dibenzoylmethylbenzylhydrazin (Curtius u. Sprenger) 672.
Dibenzoyloktomethylendiamin (Steller) 1066.
Dibenzoylphenylendiharnstoff (Wheeler u. Johnson) 854.
Dibenzoylsulfcarbaminsäuremethylester (Wheeler u. Johnson) 853.
Dibenzyl (Wohl u. Oesterlin) 896; (Busch u. Weifs) 958.
Dibenzylamidotolyltetramethyldiamidodiphenylmethanleukosulfosäuren (Farbwerke) 1190*.
Dibenzylamin (Curtius) 671; (Busch und Weifs) 958.
Dibenzylamindicarbonsäure (Moses) 902.
Dibenzylanilin (Farbwerke) 461*. 1190*.
Dibenzylbernsteinsäure (Stobbe) 562.
Dibenzylhydrazin (Curtius) 670.
Dibenzylhydrazine (Busch u. Weifs) 958.
Dibenzylketon (Opolski) 476.
Dibenzylketonbenzalanilin (Francis) 971.
Dibenzylketone, isomere (Francis) 971. 1241.
Dibenzylmalaminsäure (Lutz) 1012.
Dibenzylnaphtylamin (Morgan) 481.
Dibenzylnitrosamin (Busch u. Weifs) 958.
Dibenzyltoluidin (Farbwerke) 461*. 1190*.

Digitized by Google

Dibenzyltoluidindisulfosäuren (Farbwerke) 1190*.
Dibenzylxylidin (Farbwerke) 461*.
Dibornyloxamid (Forster und Hart-Smith) 967.
Dibromacetanilid (Chattaway u. Orton) 851.
Dibromacetophenon (Wittorf) 29.
Dibromacettoluid (Chattaway u. Orton) 852.
Dibromacetylaldehyd (Wittorf) 29.
Dibrombenzanilid (Chattaway und Orton) 851.
Dibrombenzylcyanamid, Konst. (Jackson u. Fuller) 259.
Dibromcumarin (Simonis u. Wenzel) 859.
Dibromcumaron (Stoermer, Richter und Grälert) 1077; (Simonis u. Wenzel) 330.
Dibromdihydrolauronolsäure (Tiemann u. Tigges) 1176.
Dibromessigsäure (Wittorf) 29.
Dibromformanilid (Chattaway und Orton) 851.
Dibromindon (Schlofsberg) 869.
Dibrommethylphloroglucin (Rohm) 565.
Dibromnaphtofuran (Stoermer, Richter u. Grälert) 1078.
Dibromnitracetanilid (Chattaway u. Orton) 851.
Dibromoxybenzaldehydphenylhydrazon, Oxydation (Bilts) 857.
Dibromoxybenzylacetanilid (Auwers) 319.
Dibromoxybenzylbromid (Auwers) 319.
Dibromoxypikolin (Errera) 1201.
Dibromphenylendiamin (Morgan) 951.
Dibrompilocarpin (Pinner u. Kohlhammer) 113.
Dibrompinakolin (Wittorf) 29.
Dibutyläther, tertiärer (Zunino) 32.
Dicarbobase, Wessel'sche (Schall) 49.
Dicarbonsäuren, aliphatische (Petrenko-Kritschenko) 1256. — gefärbte ungesättigte, Umlagerung in ihre farblosen Stereoisomeren (Stobbe) 561.
Dicarboxybenzylessigsäure (Moses) 901.
Dicarboxymethylocitronensäuremethylester, Krystallform (Monke) 760.
Dicarboxynitrophenol (Soch u. Oenslager) 561.
Dicarboxypyronsäure (Peratoner u. Lionardi) 385.
Dichloraceton (Wittorf) 30.
Dichloräthylmesityljodiniumchlorid (Willgerodt u. Roggatz) 51.
Dichloräthylenpyrrodiasolcarbonsäure (Zincke, Stoffel u. Petermann) 383.
Dichloraldehyd (Wittorf) 30.
Dichloralmethylenglykolat (Pinner) 35.
Dichloralperoxydhydrat (Baeyer u. Villiger) 940.
Dichloranilin (Graebe u. Gourewitz) 439.
Dichloranthranilsäure (Graebe u. Gourewitz) 439.
Dichlorbenzidin (Ges. f. chem. Industrie) 704*.
Dichlorbenzoësäure (Graebe u. Gourewitz) 439.
Dichlorbenzol (Graebe u. Gourewitz) 439.
Dichlorbenzolsulfosäure (Bad. Anilin- und Sodafabr.) 752*.
Dichlorbenzoylbenzoësäure (Graebe) 439.
Dichlorceracidin (Fabinyi) 302*.
Dichlorcumaron (Stoermer, Richter und Grälert) 1077.
Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoësäure (Severin) 102. 763.
Dichlordiäthylamidoanthrachinon (Severin) 102.
Dichlordialkylamidoanthrachinone (Severin) 102.
Dichlordimethylamidoanthrachinon (Severin) 102.
Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure (Severin) 30.
Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure (Severin) 102.
Dichlorfluornitrotoluol (Swarts) 668.
Dichlorfluortoluol (Swarts) 667.
Dichlorketocarbonsäure (Zincke, Stoffel u. Petermann) 382.
Dichlormethylmethoxyphenylcarbinol (Lebedew) 327.
Dichlormethyloxybenzoësäure (Mazzara u. Bertozzi) 675.
Dichlornaphtochinon, Malonesterderivate (Michel) 866.
Dichlornaphtohydrofuran (Stoermer, Richter u. Grälert) 1078.
Dichlornaphtolsäure, technische (Graebe) 438.
Dichlornitrodiacetanilid (Chattaway und Orton) 851.
Dichloroxybenzoësäure (Mazzara u. Bertozzi) 675.
Dichloroxynaphtylessigsäure (Stoermer) 1080.
Dichlorphenoxyisobuttersäure, Ester (Bischoff) 196.
Dichlorphenoxypropionsäure, Ester (Bischoff) 196.
Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Chattawa, Norton u. Hurtley) 192.
Dichlorphenylendiamin (Morgan) 951.
Dichlorpropionsäure (Melikoff) 425.
Dichlorphtalanil (Graebe u. Gourewitz) 439.
Dichlorphtalsäure (Graebe) 439; (Graebe u. Gourewitz) 439.
Dichlorphtalsäuren, Kondensation (Severin) 30.
Dichlorphtalsäureanhydrid, Kondensationsprodd. mit Diäthylanilin (Severin) 763.
Dichlorstyrole (Kunckell u. Gotsch) 963.
Dichlortetronsäure-(α) (Wolff u. Fertig) 580.
Dichlortoluidin (Reverdin u. Crépieux) 966.
Dichte, Best. mit d. Mohr'schen Wage (Demichel) 754.
Dicumarylketon (Stoermer) 1078.
Dicyanbenzylacetessigester (Moses) 901.

Digitized by Google

Dicyanbenzylcyanessigester (Moses) 901.
Dicyanbenzylmalonester (Moses) 901.
Dicyanbenzylsulfid (Moses) 901.
Dicyanbernsteinsäureester (Thorpe und Young) 39.
Dicyandinitrooxyphenylhydroxylamin (Borsche) 1204.
Dicyanmethylacetessigester, Krystallform (Täuber) 759.
Dicyanpikraminsäure (Nietzki u. Petri) 183.
Didiamidodiphenylamin (Bandrowski) 852.
Didym, Doppelsulfate (Meyer und Marckwald) 1230.
Dielektrizitätskonstanten d. Gemische von Äther mit Chloroform und Alkohol mit W. (Hesehus) 410.
Diformalgulonsäure (Van Ekenstein u. de Bruyn) 846.
Diformalidite (Van Ekenstein u. de Bruyn) 846.
Diformalidonsäure (Van Ekenstein u. de Bruyn) 846.
Difluorchlornitrotoluol (Swarts) 667.
Difluorchlortoluol (Swarts) 667.
Difluortoluol (Swarts) 668.
Digitalis, Bestandteile (Vitali) 881.
Digitalisgruppe, pharmakologische Wirkg. (Wybauw) 688.
Diglycerylharnstoff (Curtius u. Hesse) 1066.
Dihexamethylendiäthyldiurethanharnstoff (Curtius u. Clemm) 1064.
Dihydroaminocampholytische S. (Noyes u. Phillips) 1071.
Dihydroazdithin, Derivv. (Hellsing) 265.
Dihydrocampholenamid (Mahla u. Tiemann) 331.
Dihydrocampholenlakton (Tiemann und Kerschbaum) 968.
Dihydrocampholennitril (Mahla u. Tiemann) 331.
Dihydrocampholensäure (Mahla u. Tiemann) 331.
Dihydrochinazolinphenyloxycarbonsäure (Kalle & Co.) 463.*
Dihydrocuminalkohol (Semmler) 95.
Dihydrocuminuroflavindianilid (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Dihydrodiazotetronsäureanhydrid (Wolff u. Lüttringhaus) 579.
Dihydroxycampholytische Säure (Noyes u. Philipps) 1071.
Dihydroisoindol (Fränkel) 1112.
Dihydroisoindylallylthioharnstoff (Fränkel) 1113.
Dihydroisoindylphenylthioharnstoff (Fränkel) 1113.
Dihydropyrazindiäthylsäureäthylester (Thomas-Mamert u. St. Weil) 175.
Dihydrotoluroflavindianilid (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Dihydrotoluroflavinditoluid (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Dihydroxylate (de Forcrand) 78.
Diindonaceton (Schlofsberg) 870.
Diindonacetophenon (Schlofsberg) 870.
Diindonbenzoylaceton (Schlofsberg) 870.
Diindoncyanessigsäure (Schlofsberg) 870.
Diindonessigsäure (Schlofsberg) 870.
Diindonmalonitril (Schlofsberg) 870.
Diisoamylformal, Verbrennungswärme (Delépine) 1150.
Diisobutyl, Dampfdruck, spez. Volum u. kritische Konstanten (Young u. Fortey) 803. 1227.
Diisobutylformal, Verbrennungswärme (Delépine) 1150.
Diisobutylphosphorsäureester (Cavalier u. (Prost) 762.
Diisobutyryl (Ponzio) 624.
Diisopropenyl (Kondakow) 1061.
Diisopropenyldibromid (Kondakow) 1062.
Diisopropenyltetrabromid (Kondakow) 1062.
Diisopropyl, Dampfdruck, spez. Volum u. kritische Konstanten (Young u. Fortey) 803.
Diisopropylanilin (v. Braun) 950.
Diisopropylendibromid (Kondakow) 1062.
Diisopropylhippuroflavin (Rügheimer und Fehlhaber) 572.
Dijodisochinolin (Edinger u. Schumacher) 1119.
Dijoddiketohydrinden (Liebermann u. Flatow) 906.
Dijodisophtalsäure (Edinger u. Goldberg) 1102.
Dijodmethylphenylsulfon (Ramberg) 726.
Dijodnitrochinolin (Edinger u. Schumacher) 1119.
Dijodnitroisochinolin (Edinger und Schumacher) 1119.
Dijodphtalsäure (Edinger u. Goldberg) 1102.
Dijodtoluchinolin (Edinger u. Schumacher) 1120.
Diketobutyrolakton, Osazon (Wolff und Lüttringhaus) 580. — Phenylhydrazon (Wolff) 577; (Wolff und Lüttringhaus) 579. — Phenylhydrazoxim (Wolff und Lüttringhaus) 580.
Diketohydrindencarbonsäureester (Liebermann u. Flatow) 905.
Diketohydrindon (Schlofsberg) 869.
Diketone, Acetyldioxime (Ponzio) 624. — cyklische (Leser) 35. — Elektrosynthese (Hofer) 1009. — Merkaptole u. Sulfone (Posner) 1208.
Diketotetrahydrothiazol (Wheeler u. Barnes) 583; (Mitchell) 584.
Diketohydrinden (Schlofsberg) 869.
Dikresotinsäurehydrochinonester (Cohn) 613*.
Dikresotinsäureresorcinester (Cohn) 613*.
Dimesityljodiniumhydroxyd (Willgerodt u. Roggatz) 50.
Dimethoxycaffeïn (Böhringer u. Söhne) 605*.
Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester (Landau) 907.

Digitized by Google

Dimethoxyphenanthren (Pschorr u. Buckow) 275.
Dimethoxyphenanthrencarbonsäure (Pschorr u. Samuleanu) 273; (Pschorr u. Buckow) 275.
Dimethoxyphenanthrenchinon (Pschorr u. Buckow) 275.
Dimethylacetal, Verbrennungswärme (Delépine) 1150.
Dimethylacetaminonaphtakridiniumjodid (Ullmann u. Naef) 912.
Dimethylacetonylacetontetrasulfon (Posner) 1210.
Dimethylacetylaceton (Collie u. Steele) 313. 624.
Dimethylacetonylacetondimerkaptol (Posner) 1209.
Dimethylacetylen, Bromverbb. (Wislicenus u. Schmidt) 1257.
Dimethyläthylcarbinol (Gustavson) 1069. 1070.
Dimethyläthylcarbinolchloral, Darst. (Kalle & Co.) 1141*. 1167*.
Dimethyläthylendibromüre, symm. (Wislicenus u. Schmidt) 1257.
Dimethyläthylene, geometrisch isomere (Wislicenus) 1257. — aus der Tiglin- u. Angelikasäure (Wislicenus, Talbot u. Henze) 1259.
Dimethylakrylsäureäthylester (Bouveault u. Wahl) 1099. — Nitroderivv. (Bouveault u. Wahl) 1268.
Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure (Cassella & Co.) 300*.
Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon, Darst. (Farbwerke) 613*.
Dimethylaminobenzyltoluidin (Cohn u. Fischer) 905.
Dimethylaminobrombenzol (Fischer u. Windaus) 324.
Dimethylaminochlorphenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 791*.
Dimethylaminodioxypyrimidin (Traube) 1206.
Dimethylaminonaphtakridiniumnitrat (Ullmann u. Naef) 913.
Dimethylaminophenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Dimethylanilin (v. Braun) 45; (Willstätter u. Iglauer) 116. — Einw. von Bromcyan (Scholl u. Nörr) 193.
Dimethylanthracen (Kraemer u. Spilker) 865.
Dimethylanthrachinon (Soc. anonyme) 655*.
Dimethylanthranol (Limpricht) 570.
Dimethylbenzaldazin (Curtius u. Haager) 672.
Dimethylbenzhydrol (Limpricht u. Clauss) 569.
Dimethylbenzylamin (Curtius u. Haager) 672.
Dimethylbenzylbenzoësäure (Limpricht) 570.
Dimethylbenzylcarbinol (Grignard) 84.
Dimethylbutantricarbonsäureäthylester (Perkin jr. u. Thorpe) 332.
Dimethylceracidindisulfosäure (Fabinyi) 302*.
Dimethylcumaron (Stoermer) 1075.; (Stoermer u. Boes) 1244.
Dimethylcyantricarballylsäureester (Haller u. Blanc) 316.
Dimethyldiaminodioxypyrimidin (Traube) 1207.
Dimethyldiaminodiphenylmethan (Cohn u. Fischer) 905.
Dimethyldiaminophenyltolylmethan (Cohn u. Fischer) 905.
Dimethyldibenzaldimethyldibenzylhydrotetrazon (Curtius u. Haager) 673.
Dimethyldibenzylamin (Curtius u. Haager) 672.
Dimethyldibenzylhydrazin (Curtius u. Haager) 673.
Dimethyldichlorstyrol (Kunckell u. Gotsch) 963.
Dimethyldicumylmethan (Kraemer u. Spilker) 865.
Dimethyldihydroisoindyliumjodid (Fränkel) 1113.
Dimethyldihydrotetrazin (Silberrad) 982.
Dimethyldiketotetrahydrothiazol (Gray) 584.
Dimethyldimethylaminobrombenzol (Fischer u. Windaus) 324.
Dimethylformal, Verbrennungswärme (Delépine) 1150.
Dimethylglutakonsäure, Synthese (Conrad) 316.
Dimethylglutarimid (Howles, Thorpe u. Udall) 468.
Dimethylglutarsäure (Tiemann u. Kerschbaum) 1176.
Dimethylglutarsäure (Howles, Thorpe u. Udall) 40.
Dimethylglutolaktonsäure (Blaise) 242.
Dimethylhämatoporphyrin (Nencki u. Zaleski) 918.
Dimethylhämin (Nencki u. Zaleski) 918.
Dimethylharnsäure (Böhringer u. Söhne) 459*; (Traube) 1207.
Dimethylharnstoff, symmetrischer (Traube) 1206.
Dimethylheptennitril (Tiemann, Lemme u. Kerschbaum) 1177.
Dimethylheptensäure (Tiemann, Lemme u. Kerschbaum) 1177.
Dimethylhippuroflavin (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Dimethylhydronaphtochinon (Russig) 679.
Dimethylindigo (Kunckell) 962.
Dimethylisobutylbernsteinsäure (Lawrence) 369.
Dimethylisobutylcyanbernsteinsäureäthylester (Lawrence) 369.
Dimethylmalonsäure (Fischer u. Winter) 31.

Digitized by Google

Dimethylmerkaptothiazolin (Strauſs) 1099.
Dimethylmorphol, identisch mit Dimethoxyphenanthren (Vongerichten) 274.
Dimethylmorphol, Synthese (Pschorr u. Samuleanu) 271.
Dimethylnaphtakridiniummethylsulfat (Ullmann u. Naef) 913
Dimethylpentadien (Grignard) 34.
Dimethylphenylcarbinol (Grignard) 34.
Dimethylphenylendiamin, Kondensation mit Bonzoylcyanid (Sachs) 407*. 1224*.
Dimethylphenylimidothiolcarbonat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Dimethylphenyloxazolin (Strauſs) 1099.
Dimethylphenylthiazolin (Strauſs) 1099.
Dimethylpiperidiniumbromid (v. Braun) 950.
Dimethylpropandiol, Einw. v. Schwefelsäure (Fischer u. Winter) 31.
Dimethylpyrazin (Hartley u. Dobbie) 515.
Dimethylpyrondicarbonsäureester (Tortorici) 335.
Dimethylpyronperjodid (Collie u. Steele) 767.
Dimethylstilben (Bruni u. Gorni) 757.
Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel (Ullmann u. Wenner) 914.
Dimethylthymin (Steudel) 1152.
Dimethylthionin (Schaposchnikow) 342.
Dimethylthionolin (Schaposchnikow) 342.
Dimethyltriaminophenyltolylmethan (Cohn u. Fischer) 905.
Dimethyltriazol (Silberrad) 983.
Dimethyltricarballylsäure (Haller u. Blanc) 316; (Tiemann u. Kerschbaum) 1176.
Dimethyltrimethylammoniumammoniumjodidbrombenzol (Fischer u. Windaus) 324.
Dimethyltrimethylen, Einw. d. Broms (Gustavson) 1069.
Dinaphtanthracen (Russig) 679.
Dinaphtoaposafranon (Fischer u. Hepp) 121.
Dinaphtochinondianisyltetramethyldiaminodiphenylmethandiphenylhydrazon (Möhlau u. Kegel) 1107.
Dinaphtochinondiphenyltetramethyldiaminodiphenylmethandiphenylhydrazon (Möhlau u. Kegel) 1106.
Dionin, Verf. gg. d. Diazork. (Carcano) 288.
Dinaphtylamin, Darst. (Farbenfabriken) 1093*.
Dinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabriken) 1093*.
Dinaphtylchinhydron (Chem. Fabrik v. Heyden) 655*.
Dinatriumhydrochinon (Bischoff) 199.
Dinatriumorcin (Bischoff) 199.
Dinatriumresorcin (Bischoff) 198.
Dineobornyloxamid (Forster u. Hart-Smith) 967.
Dinitroacetaminophenol (Meldola u. Wechsler) 1207.
Dinitroacetanisidid (Meldola u. Wechsler) 958.
Dinitroamidodiphenylaminsulfosäure (Farbwerke) 297*.
Dinitroanthrachinon (Farbenfabriken) 1095*. — Darst. v. Derivv. (Farbwerke) 831*.
Dinitroanthraflavinsäure, Darst. (Farbwerke) 700*.
Dinitroazobenzol (Chattaway, Orton u. Evans) 1236; (Meigen u. Normann) 949.
Dinitrobenzol (Holleman u. Bruyn) 43.
Dinitrobenzophenonoxim (Farbwerke) 459*.
Dinitrobutyltoluylsäure (Baur) 894.
Dinitrobutylxylol (Baur) 893.
Dinitrobutylxylidin (Baur) 893.
Dinitrobutylxylylazimid (Baur) 894.
Dinitrobutylxylylcyanid (Baur) 894.
Dinitrodiazoamidobenzol (Hoff) 47.
Dinitrodibenzyl (Busch u. Weiſs) 959.
Dinitrodibenzylhydrazin (Busch u. Weiſs) 959.
Dinitrodibenzylnitrosamin (Busch u. Weiſs) 959.
Dinitrodibenzylsemicarbazid (Busch u. Weiſs) 959.
Dinitrodibenzyltoluidin (Purgotti u. Monti) 961.
Dinitrodichlorbenzol, Kondensationsprodd. mit Amidophenol (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1000*.
Dinitrodijodäthylen (Biltz u. Kedesdy) 423.
Dinitrodioxydiphenylphenylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 699*.
Dinitrodioxydiphenylphenylendiamindicarbonsäure (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 699*.
Dinitrodioxydiphenylphenylendiamindisulfosäure (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 699*.
Dinitrodiphenylmethan (Farbwerke) 459*.
Dinitroflavindulinchlorid- u. -bromid (Kikina) 117.
Dinitroguajakol (Benthey) 565.
Dinitroisobutan (Ponzio) 624.
Dinitroisobutankalium (Ponzio) 624.
Dinitromesitylen (Bruni u. Berti) 532; (Angeli u. Angelico) 1080.
Dinitronaphtol (Tortorici) 326.
Dinitrooxybenzonitril (Borsche) 974.
Dinitrooxydiphenyl (Borsche) 627.
Dinitrooxydiphenylamin (Cassella & Co.) 700*.
Dinitrophenanthrenchinon (Kikina) 117.
Dinitrophenol (Hoff) 48; (Borsche) 974.
Dinitrophenolsulfosäure (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1000*.
Dinitrophenoxydinitrodiphenylaminsulfosäure (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 610*.
Dinitrophenyldihydrophenazin (Kehrmann u. Kramer) 1246.
Dinitrophenylindol (Angeli u. Angelico) 1081.
Dinitrosodibenzylhydrazin (Curtius) 670.
Dinitrostilben (Schroeter u. Peschkes) 367.
Dinitrostilben, Darst. (Freund u. Niederhofheim) 1167*.
Dinitrostilbendisulfosäure (The Clayton Anilin Co.) 703*; (Levinstein lim.) 1091*.
Dinitrotoluidin (Hoff) 48.

Digitized by Google

Dinitrotoluolsulfosäure (A.-G. für Anilinfabrik) 798*.
Dinitrotolylaminophenol (Reverdin und Crépieux) 949.
Dinitrotolylnaphtylamin (Reverdin und Crépieux) 949.
Dinitroxylolsulfosäure (A.-G. für Anilinfabrik) 798*.
Dinormalpropylceracidindisulfosäure (Fabinyi) 302*.
Dioktomethylendiäthylurethanharnstoff (Steller) 1065.
Dioxyanthrachinon (Farbwerke) 700*.
Dioxyaposafranon (Fischer u. Hepp) 122.
Dioxyazobenzol (Bamberger) 322.
Dioxybenzalmethylmethoxyketohydrindencarbonsäureester (Landau) 908.
Dioxycyancarbonamidpyridin (Errera) 1201.
Dioxydicyanhexandisäureäthylester (Thomas-Mamert u. St. Weil) 175.
Dioxydicyanpyridin (Errera) 1201.
Dioxydihydrocampholytsäure (Tiemann u. Kerschbaum) 1176.
Dioxydihydrolauronolsäure (Tiemann und Tigges) 1177.
Dioxydinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabriken) 1093*.
Dioxydiphenyl (Borsche) 627.
Dioxydiphenylbenzol (Borsche) 628.
Dioxyflavon (Blumstein u. Kostanecki) 108; (v. Kostanecki u. Seifart) 911.
Dioxyimidobutyrolakton (Wolff u. Lüttringhaus) 579.
Dioxynaphtalin (Kehrmann u. Wolff) 101.
Dioxynaphtalindiäthylrhodolmethyläthermethylester (Farbwerke) 1191*.
Dioxynaphtalinsulfosäure (Farbenfabr.) 616*; (Kalle & Co.) 701*.
Dioxynaphtochinolin, Darst. (Rudolph) 461*.
Dioxynaphtochinon (Chemische Fabrik v. Heyden) 655*.
Dioxypyridindicarbonsäure (Errera) 1202.
Dioxyundecylensäure (Thoms) 575.
Diphenetidinphosphorsäure (Autenrieth u. Rudolph) 432.
Diphenetidinsulfophosphorsäure (Autenrieth u. Rudolph) 433.
Diphenoxybernsteinsäureäthylester (Ruhemann u. Stapleton) 965.
Diphenoxylhexan, Krystallf. (Popoff) 25.
Diphenyl (Bamberger u. Müller) 1104.
Diphenyläthoxytriazol (Wheeler u. Johnson) 854.
Diphenyläthylendiamin (Mills) 98. 635.
Diphenylamidophenol (Soch u. Oenslager) 560.
Diphenylamin (v. Braun) 45; (Bruni und Gorni) 757.
Diphenylaminderivate, di-p-substituierte, Darst. (Farbwerke) 701*.
Diphenylamindialloxan (Böhringer u. Söhne.) 789*.
Diphenylbenzochinon (Soch u. Oenslager) 560; (Borsche) 628.
Diphenylbernsteinsäureester (Bakunin) 1277.
Diphenylcarbazid (Cazeneuve) 688. — als Reagens auf Cu- u. Hg-Salze (Cazeneuve) 192. — als Reagens auf Metallverbb. (Cazeneuve) 645. — symm. (Cazeneuve) 435.
Diphenylcarbazon, färbende Eigenschaften (Cazeneuve u. Sisley) 1108. — Cu- und Hg-Verbb. (Cazeneuve) 192. — Metallverbb. (Cazeneuve) 105. 782. — Organometallverbb. (Cazeneuve) 435.
Diphenylcarbinol (Möhlau u. Kegel) 1106.
Diphenylcyanamid (v. Braun) 45.
Diphenyldiazonaphtol (Möhlau u. Kegel) 1106.
Diphenyldiazoxol (Silberrad) 983.
Diphenyldihydrotetrazin (Silberrad) 983.
Diphenyldiketopiperazin (Kuhara u. Chikashigé) 581.
Diphenyldithioäthyläthanal (Posner) 1209.
Diphenylformalhyperoxydhydrat (Baeyer u. Villiger) 940.
Diphenylhydrazoncyanessigsäureäthylester (Favrel) 533.
Diphenylhydrochinon (Soch u. Oenslager) 560.
Diphenylimidotriazolin, Krystallf. (Ferro) 28.
Diphenylmethan (Bruni u. Gorni) 757.
Diphenylmethancarbonsäure (Moses) 901.
Diphenylmethanreihe, gefärbte Schwefelverbb. (Meyer u. Szanecki) 903. 904.
Diphenylmethanreihe, Thioddérivv. (Meyer) 575.
Diphenylnaphtochinoxalin (Thomas-Mamert u. St. Weil) 177.
Diphenylnitroanisol (Soch und Oenslager) 560.
Diphenylnitrophenol (Soch und Oenslager) 560.
Diphenyloxäthylamin, Krystallf. (Bruhns) 760.
Diphenyloxäthylaminchlorhydrat, Krystallform (Bruhns) 760.
Diphenylsemicarbazinsäurethiolester (Wheeler u. Dustin) 1266.
Diphenylsulfoharnstoff (v. Braun) 45.
Diphenyltetrendicarbonsäure (Manthey) 1238.
Diphenylthiosemicarbazid (v. Walther und Stenz) 430.
Diphenyltriazol (Silberrad) 983.
Diphtalylsäure (Graebe und Hoenigsberger) 378.
Dipiperidylcarbamid (Kühn, Spindler und v. Gartzen) 1118.
Dipnon, Einw. v. Ätzkali (Gesché) 256.
Dipnopinakon (Delcarcre) 255; (Gesché) 257.
Dipropionylphenylharnstoff (Kunckell) 962.

Digitized by Google

Dipropylamin (Bevad) 725.
Dipropylanilin (v. Braun) 45.
Dipropylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Dipropylformal, Verbrennungswärme (Delépine) 1150.
Dipropylhydroxylamin (Bevad) 725.
Dipropylphosphorsäureester (Cavalier und Prost) 762.
Dirhodanatodiäthylendiaminchromirhodanid (Pfeiffer) 912.
Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze, Nitriladdition (Pfeiffer) 912.
Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat (Pfeiffer) 912.
Disalicylamid (Cohn) 438.
Disalicylamidophenol (Cohn) 438.
Disalicylbenzidin (Cohn) 437.
Disalicylhydrochinon (Cohn) 438. 613*.
Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, beizenfärbende primäre, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab. 303*. — beizenziehende sekund. (Aktieng. f. Anilinfabr.) 512*. — basische, aus amidoammoniumbasen (Farbwerke) 298*. — primäre, aus Amidonaphtoldisulfosäure K (Kalle & Co.) 509*. — aus α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure, Darst. (Levinstein lim.) 1143*. — schwarze, primäre, aus Amidonaphtolsulfosäure, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1094*; aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1142*. — violette bis rote, Darst. (Farbwerk Mühlheim) 997*.
Dissociation, elektrolytische (Stieglitz) 8. — hydrolytische (Salvadori) 888. — zusammengesetzter Lsgg. (Mac Gregor) 78.
Dissociationsgleichgewicht stark dissociiert. Elektrolyte (Jahn) 78. 933.
Dissociationsgrad stark dissociierter Elektrolyte (Jahn) 78. 933.
Disulfitfarben (Schoen) 748.
Disulfone (Posner) 1208.
Dithioäthylmethylpentanon (Posner) 1209.
Dithioäthylpentanon (Posner) 1209.
Dithiodiphenylphtalid (Meyer u. Szanecki) 575. 904.
Dithiofluoran (Meyer u. Szanecki) 575. 904.
Dithiofluoresceïnchlorid (Meyer u. Szanecki) 904.
Dithionxanthon (Meyer u. Szanecki) 904.
Dithiophenylbernsteinsäureäthylester (Ruhemann u. Stapleton) 965.
Dithioxanthon (Meyer u. Szanecki) 904.
Ditoluidoorthophosphorsäure (Autenrieth u. Rudolph) 432.
Ditolyläthylendiamin (Mills) 98.
Ditolylketon (Limpricht u. Clauss) 569.
Ditolylsuccimid (Limpricht) 571.
Ditriphenylmethylperoxyd (Gomberg) 1275.
Diurese (Magnus) 1031.
Drehung, optische, Einw. d. Lösungsmittels (Patterson) 1225.
Drehungsverm., Stabilität (Le Bel) 77.
Druck, thermischer (Lewis) 1174.
Druckfarben, Prüfung auf Lichtechtheit (Valenta) 223. — selbstthätige Verteilung (Kinloch) 295*.
Düngemittel, Veränderung des Gewichts (v. Wissell) 282; beim Liegen (Wissell) 135.
Dünger, animalischer, Wrkg. auf Moorböden (Hellström) 642. — Verteilung (Pornarski) 1249.
Düngerkonservierungsversuche, Methodik (Pfeiffer, Moszeik u. Lemmermann) 1032.
Düngung, Einfl. auf die inneren Vorgänge der Pflanzen (Müller) 135.
Düngungsversuche mit grünen und abgestorbenen Pflanzen (Wollny) 776.
Dulcin, Nachw. u. Best. in Nahrungsmitteln (Bellier) 822.
Durylursäure (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Durylursäureester (Rügheimer und Fehlhaber) 573.
Dynamik, chemische (Bruner) 257.
Dynamit (Goldenberg etc.) 232*.
Dypnon (Delacre) 255.
Dipnopinakolin (Delacre) 255.

Ebonitähnliche Masse (Kaempff) 231*.
Edestin (Osborne u. Campbell) 538.
Effluvium, elekt., chem. Wirkung (Berthelot) 1254.
Eiche, Asche (Griffiths) 638.
Eidotter, Proteïde (Osborne u. Campbell) 539.
Eier, Konservieren (Borntraeger) 277; (Reinhardt) 829*.
Eieralbumin, Unterschied v. Serumglobulin (Guérin) 1278.
Eiereiweiß, Proteïnbestandteile (Osborne u. Campbell) 539.
Eiselektrisiermaschine (Ebert u. Hoffmann) 153.
Eisen, Best. des C (Sargent) 144; in hochprozentigem Ferrum oxydatum saccharatum (Göhlich) 1162; von Molybdän (Döhler) 288; in Puddelschlacken (Blum) 145. — Einw. v. Wasserstoff (Heyn) 621. — Kohlenstoffbest. (Göckel) 1036. — Krystallisation (Parry) 525. — Resorption im Duodenum (Cloetta) 687. — vom Standpunkte d. Phasenlehre (Roozeboom) 706. — thermoelektrische Eigenschaften (Tsuruta) 514. — zweiwertiges, Best. (Hillebrand u. Stokes) 1036. 1292.
Eisenchlorid, Zers. durch Kohle (de Coninck) 92.
Eisenkohlenstofflegierung, Theorie (Heyn) 163.
Eisennickellegierungen (Dumas) 20.
Eisenoxyd, Best. in Phosphaten (Veitch) 145. — Darst. (Schroeder u. Stadelmann) 798*.

Digitized by Google

Eisenoxydsulfat, Darst. aus Schwefelkies (Meurer) 927*.
Eisenpentacyanverbindungen (Hofmann) 557.
Eisenpräparate, Verunreinigung (Grüttner) 279.
Eisensalze, Einw. v. Natriumthiosulfat (Faktor) 20.
Eisenselenide (Fonces-Diacon) 239. 1230.
Eisensilicid (Lebeau) 1059.
Eiweifs, Best. (Barnstein) 1037. — Bildg. in der Pflanze (Emmerling) 485. — aus Blut, entfärbtes (Holtschmidt) 1008*. — Koagulation durch stickstoffhaltige Substanzen (Spiro) 684. — Nachw. im Harn (Jolles) 150. — normales d. Harns (Bellocq) 130. — der Samen des amerikan. Bohnenbaumes (Goret) 386. — Spaltungsprodd. bei Einw. v. Alkali (Maas) 686.
Eiweifsfäulnis (Ellinger) 124.
Eiweifskörper, Bence-Jones'scher (Magnus-Levy) 684. — künstliche (Lilienfeld & Co.) 511*. — Spaltung in Amidosäuren (Schultze) 468. — Verh. zu Alkaloidreagenzien (Cohnheim u. Krieger) 584.
Eiweifspräparate, Keimgehalt (Virchow) 591. — neue (Aufrecht) 277.
Eiweifsstoff aus Raps (Fromm u. Bredt) 507*.
Eiweifsstoffe, im Magensaft unl. (Palladin) 638. — Umsatz in d. lebenden Pflanze (Schulze) 916.
Elaidinsäure, Oxydation (Albitzky) 1101.
Elektrische Entladung, stille, chem. Wirkung (Berthelot) 1254.
Elektroanalyse (Neumann) 64. — Anw. d. Netzelektroden (Paweck) 1035. — mit Netzelektroden (Küster) 1213.
Elektrochemie, Vorlesungsverss. (Miller u. Kenrick) 1169.
Elektrochemische Bezeichnungen (Hollard) 834.
Elektrode für elektrolytische Zellen (Hargreaves) 826*.
Elektroden aus Drahtgewebe (Winkler) 1212. — umkehrbare (Thiel) 75.
Elektrodeneinrichtung (The General elektrolytiq Parent Comp.) 995*.
Elektrodenpotentiale (Wilsmore) 1170.
Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschlufs (Löb) 801.
Elektrodensystem (Eycken, Leroy u. Moritz) 1090*.
Elektrolyse (Neumann) 64. — der Alkalisalze organ. SS. (Petersen) 171. — Berechnung d. Ergebnisse (Gregor) 77. — ohne Elektroden (v. Heuser) 1052. — geschmolzener Salze (Quincke; Lorenz) 154. — Nebenrkk. (Brochet) 1052. — mit Netzelektroden (Winkler) 1212. — v. Salzlsgg. (Hargreaves) 794*. — durch semipermeable Membranen (Moritz) 75.
Elektrolyte, geschmolzene, Zersetzungsspannung (Garrard) 1253. — Lösungswärme u. Löslichkeit (Van Laar) 934. — Theorie und Rotation durch magnetische Felder (Urbasch) 756.
Elektrolytische Apparate (Haas u. Oettel) 1091*. — Behandlung von Nichtelektrolyten (Böhringer und Söhne) 151*. — Reduktionen, Reaktionsgeschwindigkeit (Goldschmidt) 1255.
Elektrolytischer Lösungsdruck (Krüger) 933.
Elektromagnetische Drehung und Lösung (Forchheimer) 306.
Elektromotorische Kraft (Lehfeldt) 1169.
Elektromotorisches Verh. von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen (Luther und Wilson) 705.
Elektromotorische Wirksamkeit d. elementaren Gase (Bose) 883.
Element, galvanisches (Jungner) 705; (Columbus, Elektrizitätsges.) 1045*; (Kaiser) 1142*; nach Weston (Cohen) 802; (Jäger u. Lindeck) 933.
Elemente, galvanische, von Weston und Clarke (Barnes) 755. — Thermodynamik (Cohen) 807. 808. — Veränderung der chem. Eigenschaften (Le Bon) 1146.
Elixoide 1131.
Emailleschilder, Entschwärzung (Sebelien) 409.
Embeliasäure (Heffter) 576.
Emodinglucosid (Aweng) 766.
Endoenzyme (Hahn u. Geret) 641.
Entladestärke (Bouty) 755.
Entropietheorem (Trevor) 834.
Entwickler d. latenten Bildes, Funktionen d. Brasilins u. d. Hämatoxylins (Lepetit) 601.
Enzianbitter (Bourquelot u. Hérissey) 484.
Enzym, eiweifsspaltendes der gekeimten Gerste (Windisch u. Schellhorn) 489. — proteolytisches, des Malzes (Fernbach u. Hubert) 891; Einfl. d. Phosphate (Fernbach u. Hubert) 586.
Enzyme, proteolytische, in gekeimtem Samen (Butkewitsch) 386.
Eosin (Soc. française de couleurs d'aniline) 931*. — Darst. (Vaubel) 451.
Eolsolsaure Salze (Wendt) 280.
Epichlorhydrin, Einw. v. KOH (Zunino) 32.
Epidot, Vergesellschaftung mit Zoisit (Termier) 817.
Epinephrin 281.
Erbsen, Keimungs- u. Wachstumsversuche (Lövinson) 388. 586. 681. — Wachstumsversuche (Lövinson) 344.
Erdalkalicarbonate, Löslichkeit in kohlensäurehaltigem W. (Bodländer) 934.
Erdalkalien, o-Plumbate (Kassner) 837.
Erdalkalimetalle, Amalgame (Kerp, Böttger u. Iggena) 711.
Erden, alkalische, Darst. (Projahn) 606*. — seltene (Brauner) 524; radioaktive

Digitized by Google

(Hofmann und Strauſs) 1230; Spektren (Demarçay) 661.
Erdmetalle, Azide (Curtius u. Darapsky) 15. — seltene, Stellung im periodischen System (Brauner) 524.
Erdöl, hochschmelzende KW-stoffe (Zaloziecki u. Gans) 358. — russisches, org. Basen (Chlopin) 1100.
Erdöle, kontinuierliche Destillation (Hirzel) 1047*. — Rückstände der Destillation (Holde u. Marcusson) 1135.
Erdölrückstände, Zähigkeitsbest. (Holde u. Stange) 1136.
Eröffnungsfeier d. neuen I. chem. Instituts d. Universität Berlin (Fischer) 887.
Eroin, Verh. gg. d. Diasork. (Carcano) 288.
Erstarrung optischer Antipoden (Adriani) 6.
Erucasäure, Oxydation (Albitzky) 1101.
Eruptivgesteine, Klassifikation (Osann) 1288.
Erysimin (Schlagdenhaufen u. Reeb) 1288.
Erythrin (Ducru) 1098.
Erythrit, neuer, Darst. (Bertrand) 33. — Oxydation durch das Sorbosebakterium (Bertrand) 32. 762. — partielle Synthese (Maquenne) 32. 425. — in Trentepohlia Jolithus (Bamberger u. Landsiedl) 637.
Erythritdiacetal (Delépine) 1261.
Erythritdiformal (Delépine) 1261.
Erythrose (Maquenne) 32.
Erythroseacetamid (Maquenne) 32.
Erythrulose (Bertrand) 32. 762. — Hydrierung (Bertrand) 33.
Essengasanalyse, App. 140.
Essigsäure (Perdrix) 666; (Kondakow) 1062. — Best. (Delfino u. Miranda) 1038. — Darst. (Glock) 304*. — Fabrikation (Bühler) 356.
Essigsäureacetamidobenzoylmethylester (Kunckell, Treutler u. Hecker) 962.
Essigsäureacetylamidotoluylmethylester (Kunckell u. Hecker) 963.
Essigsäureamidobenzoylmethylester (Kunckell, Treutler u. Hecker) 962.
Essigsäureamidodimethylbenzoylmethylester (Kunckell u. Hecker) 963.
Esterbildung aus Benzoylchlorid u. aliphatischen Alkoholen (Bruner u. Tollocsko) 257.
Eucalyptusöle (Schimmel & Co.) 969.
Eugenol (Burgess) 1164. — Säurederivv. (Merck) 407*.
Euphotid (Elter) 987.
Exalgin, Farbrk. mit Kalinmpermanganat (Maas) 1215.
Explosionserscheinungen, Fortpflanzung (Vieille) 658.
Explosionswelle (Le Chatelier) 236.
Explosivkörper, Theorie (Sarrau) 1227.
Exsikkator (Dowzard) 1194.
Extrakt de Cannes (Kreis) 737.

Fällung, fraktionierte, v. Neutralsalzen (Findlay) 618.
Fälschungen in d. Schweiz (Kreis) 737.
Farben, wetterbeständige, Darst. (Loesner) 616*.
Farbenphotographie, direkte (Kalb u. Neugschwender) 1096*.
Farbfolien, Darst. (Oeser) 1192*.
Farblacke, rote, Darst. mittels des durch Kombination v. β_1-Naphtylamin-α_1-sulfosäure u. β-Naphtol erhaltenen Azofarbstoffes (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 552*.
Farbreaktion, Halphen'sche (Raikow) 400; (Oilar) 1164.
Farbstoff, Baumwolle direkt schwarz färbender (Kalle & Co.) 509*. — Baumwolle direkt färbender blauvioletter, Darst. (Farbwerke) 999*. — Bildg. durch Bacillus prodigiosus (Kuntze) 729. — blauer, $C_{22}H_{16}O_4$ (Russig) 679; alkaliechter (Prud'homme) 99; schwefelhaltiger, Darst. (Farbwerke) 931*; blauschwarzer substantiver, Darst. (Dtsche. Vidal-Farbstoffaktienges.) 299*. — der Blüten v. Delphinium consolida (Perkin u. Wilkinson) 1279. — brauner, direkt färbender, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 546*. 798*. — v. Echinus esculentus (Griffiths) 638. — neuer, für Rotweine (Truchon) 691; für Wein (Bellier) 1296. — des Patents 103861 zur Erz. dunkelblauer Färbungen (Cassella & Co.) 296*. — der roten Rübe (Formánek) 1279. — schwarzer, aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 998*; schwefelhaltiger, Darst. (Farbwerke etc.) 797*. — schwefelhaltiger blauer (Farbwerke etc.) 296*.
Farbstoffbildung aus aromatischen Diazokörpern u. Zuckerarten, Darst. von Zwischenprodd. (Conrad u. v. Motesiczky) 609*.
Farbstoffe aus Amidooxycarbonsäuren, Darst. (Chem. Fab. v. Heyden) 1000*. — der Anthracenreihe, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 464*; (Farbenfabriken) 651*. — benzylierte, d. Anthracenreihe, Darst. (Farbenfabriken) 1190*. — aus Diazoverbb. u. Zuckerarten, Darst. (Conrad u. v. Motesiczky) 546*. — aus Dioxynaphtochinolin, basische, Darst. (Rudolph) 303*. — d. Diphenylnaphtylmethanreihe, Darst. (Farbwerke) 300*. — aus den Halogenderivv. der Diamidoanthrachinone (Farbenfabriken etc.) 509*. — aus β-Naphtochinon, Darst. (Fabrik v. Heyden) 655*. — der Phtaleïnreihe, rote, Darst. (Cassella & Co.) 300*. — aus Salicylaldehyd u. Ketonverbb., Darst. (Fabinyi) 301*. — d. Stilbengruppe, Darst. (The Clayton Anilin Co.) 703*. — basische, aus Dioxynaphtochinolin u. Nitrosoverbb. sekundärer aromatischer Amine, Darst. (Rudolph) 547*. — blaue, d. Anthracenreihe, Darst.

Digitized by Google

(Farbenfabriken) 930*; beizenfärbende, aus Dinitroanthrachinon, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 299*; aus d. Halogenderivv. d. Diamidoanthrachinone (Farbenfabriken etc.) 509*; direkt färbende (Aktienges. für Anilinfabr.) 298*. — braune schwefelhaltige, aus Polynitroderivv. der Oxydialphylamine, Darst. (Cassella & Co.) 610*. — fettlösliche, Lösungsverm. v. Seifen (Nerking) 1280. — gelbe bis braune, d. Akridinreihe, Darst. (Farbenfabriken) 931*. — mineral., aus Kieselsäure u. Ba- u. Cu-Verbb. (Le Chatelier) 512. — neue blaue, aus der Reihe der Thiazine (Schaposchnikow) 340. — neue, mit saurer Rk. (Prud'homme) 264. — rhodaminähnliche (Farbwerke etc.) 1251*. — Rkk. (Van den Driefsen Mareeuw) 1037. — saure, mit basischem Chromophor, Verbb. mit Fuchsin (Seyewetz) 1107. — schwarze, Darst. auf d. Faser (Gallinek) 463*; substantive, Darst. (Soc. anonyme) 797*. — schwefelhaltige, Darst. (Dreher) 1095*. — stickstoffhaltige, alkaliechte, Darst. aus Dinitroanthrachinon (Farbenfabriken) 1094*. — substantive, für Baumwolle, Darst. (Dtsche. Vidal-Farbstoff-A.-G.) 932*; Darst. mittels Nitro-m-phenylendiamin, bezw. Nitro-m-toluylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 548*; schwarze, Darst. (Dtsche. Vidal-Farbstoff-A.-G.) 547*. — Veränderung durch Enyme (Koning) 1279. Verbb. der basischen mit sauren (Seyewetz) 264.
Farines amiliorantes (Balland) 923.
Farines de force (Balland) 923.
Fasern, vegetabilische, Entschälung (Bouret u. Verbèse) 230*.
Fayalit, veränderter (Lovisato) 543.
Fedorowit (Viola u. Kraus) 738.
Feldspat, Kaolinisieren durch Wurzeln (Sestini) 138.
Fenchen (Kondakow u. Lutschinin) 676.
Fencholensäure (Czerny) 859.
Fenchon (Kondakow u. Lutschinin) 676; (Czerny) 859; (Balbiano) 1272.
Fenchylalkohol (Kondakow u. Lutschinin) 676.
Fenchylbromid (Kondakow u. Lutschinin) 677.
Fenchylchlorid (Kondakow u. Lutschinin) 676.
Ferment d. Leber u. Nebenniere (Jacoby) 682. — proteolytisches, d. keimenden Samen (Harlay) 1083.
Fermente, proteolytische u. amylolytische, im Darmkanal (Hemmeter) 487.
Ferratogen 281.
Ferrichlorid, organ. Lsgg. (de Coninck) 524.
Ferripentacyanammoniaknatrium (Hofmann) 558.
Ferripentacyanaquonatrium (Hofmann) 558.
Ferripentacyannatrium (Hofmann) 558.
Ferripentacyannitrosothiocarbamidnatrium (Hofmann) 559.
Ferrisalicylat als Indikator (Courtonne) 820; (Wolff) 1187; (Gerock) 1294. — als neuer Indikator für d. Acidimetrie (Pozzi-Escot; Wolff) 1089.
Ferrisalze, Einw. v. Natriumthiosulfat (Faktor) 20.
Ferrit (Roozeboom) 707.
Ferrochrom, Best. des C (Blair) 1291.
Ferrocyanalkalien, Darst. aus Gasreinigungsmasse (Lindeman) 701*.
Ferrocyankalium, Einw. v. Alkalisulfiden (Berthelot) 988.
Ferrocyannatrium (Hofmann) 559.
Ferrocyanwasserstoffsäure (Browning) 1151. 1203.
Ferroeisen, Best. (Hillebrand u. Stokes) 1036. 1292.
Ferrojodid (Jackson u. Derby) 559.
Ferropentacyanammoniaknatrium (Hofmann) 558.
Ferropentacyanaquonatrium (Hofmann) 558.
Ferropentacyanarsenitnatrium (Hofmann) 558.
Ferropentacyansulfitnatrium (Hofmann) 558.
Ferrosalze, Einw. v. Natriumthiosulfat (Faktor) 20.
Ferrosulfat, Herst. aus Schwefelkies (Meurer) 226*.
Ferrum cacodylicum 1131.
Fersan (Jolles) 278. 280; (Kornauth und v. Czadek) 591. — Erfahrungen (Stein) 1286.
Fett, Best. in feinpulverisierten Substanzen (Welmans) 786; in gesüfster kondensierter Milch (Farrington) 881; in der Kotanalyse (Orfelo) 1187; Best. in Molkereiprodd. (Lindet) 70. — Bildg. im Tierkörper bei Fettfütterung (Henriques u. Hansen) 778. — Gewinnung aus d. Waschlaugen d. Wollwäschereien (Smith u. Sons u. Leach) 752*. — Resorption (Hofbauer) 488; (Henriques u. Hansen; Pflüger) 1084.
Fette, gesättigte Verbb., Konfiguration (Petrenko-Kritschenko) 28. — Best. der spez. Wärme (Vandevyver-Grau) 923. — im Boden u. Nährfll., Zers. (Rubner) 735. — Einw. v. Natriumalkoholat (Bull) 993. — Jod- u. Bromzahlen (Williams) 70. — Kreislauf (Bechhold) 587. — künstl. gefärbte, Resorption (Pflüger) 639. — pathologische (Taylor) 347. — Resorption (Pflüger) 920. — Rückstände d. Destillation (Holde u. Marcusson) 1135. — Verdauung u. Resorption (Pflüger) 1083. — Zerlegung in Glycerin und Fettsäuren (Twitchell) 1047*. — Verbb., Konfiguration (Petrenko-Kritschenko) 1256.
Fettextraktor (Penny) 885.
Fettgewebsnekrose (Benda) 847.

Digitized by Google

Fettresorption (Munk) 390; (Hamburger) 486.
Fettsäuren im Boden und Nährfil., Zers. (Rubner) 735. — höhere, ungesättigte Oxydation (Albitzky) 1101. — Rückstände d. Destillation (Holde und Marcusson) 1135.
Fettsubstanzen, Best. d. absoluten Jodzahl (Tortelli u. Ruggeri) 598.
Feuerfeste Gegenstände aus geschmolzener Thonerde, Magnesia u. dgl. (Dtsch. Gold- u. Silberscheideanst.) 1220*.
Feuergasanalyse, App. 140.
Feuersgefahr, Schutz (Chem. Fab. Altherzberg) 926*.
Feuerwaffen, Schutz gegen d. Pulverrückstände (Pirsch u. Colard) 1191*.
Filter für Laboratorien (Moscheles und Stoch) 1. — mit Siebrohren (Hauspach) 882*. — neuartige (Jolles) 409.
Filterelemente, Darst. (Sellenscheidt) 927*.
Filterschichten, Darst. (Fromme) 927*.
Filterverss. (Stolle) 1299.
Filz, Erhärten und feuersichermachen (Kumpf) 296*.
Filztuch, Ursache der raschen Zerstörung (Fraenkel) 451.
Fischkonserven (Rössing) 206.
Fixatif (Chialiva u. Dupont) 798*.
Flavanone, Oxime (v. Kostanecki) 109.
Fleckreinigungsmittel (Averberg) 1251*.
Fleisch, Konservierung (Chem. Fab. auf Aktien) 508*; durch Abkühlung (Seyboth) 1044*.
Fleischextrakt (Bremer) 985. — Nährwert (Fürst) 1284.
Fleischkonserven, Messung der Temperatur beim Sterilisieren (Pfuhl) 1284.
Fleischpepton (Bremer) 985.
Fleischsäure (Siegfried) 1157.
Flockung getrübter Mittel (Spring) 805.
Fluavil (Bornträger) 881.
Flüsse, Selbstreinigung (Koenig, Grofse-Bohle u. Romberg) 275. — Verunreinigung und Selbstreinigung (Spitta) 1160.
Flüssigkeit, Abmessen (Bergmann) 513.
Flüssigkeiten, Diffusion (Brown u. Escombe) 1172. — leichtflüchtige, Verbrennungswärmen (Berthelot u. Delépine) 1171.
Fluocerit (Weibull) 352.
Fluor, Nachweis im Wein (Paris) 143. — spez. Gew. beim Siedepunkt (Drugman u. Ramsay) 1145.
Fluorbestimmung, Beurteilung d. Methoden (Harker) 740.
Fluoresceïn (Soc. française de couleurs d'aniline) 931*. — Nitroderivv. (Hewitt u. Perkins) 1241.
Fluoreszeïnchlorid (Meyer u. Szanecki) 904.
Fluoreszenz, Beziehung zur Konst. (Hewitt) 308.
Fluorescierende Substanzen (Hewitt und Perkins) 1241.
Fluorgase, Verwertung d. Superphosphatfabrikation (Elschner) 823.
Fluornatrium, Darst. (Rickmann u. Rappe) 228*.
Fluornitrobenzol (Hantzsch u. Blagden) 957.
Fluorüberuransäure, Verbb. (Lordkipanidse) 525.
Flufswasser, Verunreinigung und Selbstreinigung (Spitta) 1160.
Fötus, Asche (Hugounenq) 131.
Formaldehyd (Burgess) 1164. — Ausscheidung (Filippi u. Motolese) 588. — Darst. (Glock) 304*. — Superoxyd (Baeyer u. Villiger) 940. — Verb. mit Bromal (Pinner) 35. — Wohnungsdesinfektion (Czaplewski) 642.
Formaldehydbisulfat 281.
Formaldehydlösung, Einw. auf Calciumcarbid (Vanino) 1150.
Formalxylotrioxyglutarsäure (Van Ekenstein und de Bruyn) 846.
Formamidophenol (Béhal) 315.
Formanilid, Na-Salz (Wheeler) 191.
Formchloridoxim (Ziegler) 995*.
Formhydroxamoxim (Schroeter u. Peschkes) 367.
Formhydroxamoximdibenzyläther (Schroeter u. Peschkes) 368.
Formnaphtalid, Na-Salz (Wheeler) 191.
Formopyrin (Patein) 383.
Formopyrinbrenzkatechinsulfosäure (Patein) 383.
Formopyrinhydrochinonsulfosäure (Patein) 383.
Formopyrinresorcinsulfosäure (Patein) 383.
Formtoluid, Na-Salz (Wheeler) 191.
Formylamidosalicylsäure (Zahn) 440.
Formylbromcampher, Tautomerie (Brühl) 309.
Formyldinitrodibenzylhydrazin (Busch u. Weifs) 956.
Formylphenylessigester, Isomerie (Wislicenus) 566.
Frangulasäure (Aweng) 766.
Frauenmilch, Harnstoffgehalt (Schöndorff) 345. — Umikoff'sche Rk. (Sieber) 685.
Fructose (Wohl u. Neuberg) 1198.
Fuchsin, Verbb. mit sulfonierten Azofarbstoffen (Seyewetz) 727. — Zus. d. Verbb. Seyewetz) 338. 575.
Fütterungsversuche mit Bend-Or-Kuchen (Winberg) 777. — mit Palmkern etc. bei Milchkühen (Ramm, Momsen und Schumacher) 136; (Vieth) 136.
Fumarsäure (Perdrix) 665; (Bakunin) 1277.
Fundamentalfunktionen, thermodynamische (Trevor) 1171.
Furfurakrylsäure (Liebermann u. Riiber) 858.
Furfurol, Best. (Cormack) 401. 647.
Furfuraldehyd, Einw. v. Caro's Reagens (Cross, Bevan u. Briggs) 947. 1196.

Digitized by Google

Furfurin, Isomeres (Millington u. Hibbert) 383.
Furfuroide d. Pflanzengewebe (Cross, Bevan u. Remington) 125. — Verdauung u. Assimilation (Cross, Bevan u. Remington) 1026.
Furfurolnitrophenylhydrazon (Feist) 533.
Futtermittel, Verdaulichkeit einiger nicht stickstoffhaltiger Bestandteile (Fraps) 777.
Futtermittelausschuſs, Sitzungsprotokoll 1034.
Futterpflanzen, Produktion u. Zus. (von Seelhorst, Georgs u. Fahrenholtz) 1087.

Gadolinit (Tschernik) 349.
Gadolinium (Demarçay) 557.
Gärapparat, neuer (Epstein) 1161.
Gärung, Einfluſs der CO_2 (Ortloff) 1282. — mit Hefe in einem antiseptischen Medium (de Rey-Pailhade) 729. — zellenfreie (Ahrens) 52.
Gärungen, echte u. unechte (Jensen) 1127.
Gärungsmilchsäure, Ersatz durch techn. Milchsäure (Wehmer) 696.
Gärungssaccharimeter für Harn (Lohnstein) 62.
Galaktone (Bourquelot u. Laurent) 484.
Galaktoarabinose (Ruff u. Ollendorff) 242.
Galaktoisodigluconsäure (Ruff u. Ollendorff) 243.
Galaktosamin (Schulz u. Ditthorn) 129.
Galaktose (v. Freudenreich) 55; (Bourquelot u. Laurent) 126. — Abbau (Ruff und Ollendorff) 242. — Totalsynthese (Fischer u. Ruff) 429.
Galangawurzel, Bestandteile (Testoni) 1273.
Galangin (Testoni) 1273.
Gallacetophenon (Blumstein u. Kostanecki) 109.
Galleïn, Konst. (Orndorff u. Brewer) 99.
Gallin (Orndorff u. Brewer) 99.
Gallol (Orndorff u. Brewer) 99.
Gallussäure (Massol) 568. — Best. (Jean) 1298.
Ganggesteine nahe Portland (Lord) 353.
Gasanalyse (Moerk) 593.
Gase, dielektrische Kohäsion (Bouty) 705. 834. — Diffusion (Brown u. Escombe) 1172. — Reinigung (Theisen) 826*. — Verbrennung (Tanatar) 1169; (Bunte) 454. — Zähigkeit (Rayleigh) 1172.
Gasentwickelungsapparat (Koenig) 1049.
Gasflammen, Verh. in geschlossenen Räumen (Mayer) 60.
Gasgemische, Verflüssigung (Caubet) 465.
Gasglühstrümpfe, Theorie (Bauer) 1042.
Gasometrische Methode v. Oettel (Brochet) 1052.
Gasselbstzünder, Darst. fester Zündkörper (Nowak) 1042*.
Gasübersättigungen (Berthelot) 1173.
Gasterin (Frémont) 280.
Gaultheriaöl, Chlormethylderivat (Farbenfabriken) 796*.
Gefrierpunktserniedrigung (Friedenthal) 361. — durch Gemische von Elektrolyten (Barnes) 7. — graphische Darst. (Mac Gregor) 1227.
Gehirn, Studien über d. Chemie (Barbieri) 684. 1156.
Gelatine, neue Rk. (Henzold) 744.
Gelatinieren in umkehrbaren, kolloiden Systemen (Hardy) 234.
Geniste'n (Perkin u. Horsfall) 1212.
Geniste'ndiäthyläther (Perkin u. Horsfall) 1212.
Geniste'ndimethyläther (Perkin u. Horsfall) 1212.
Gentianose (Bourquelot u. Hérissey) 1264.
Gentiopikrin (Bourquelot u. Hérissey) 484.
Geraniol (Schimmel & Co.) 970.
Geraniumöle (Charabot) 1025.
Geraniumpflanze, Bildung d. Terpenverbb. (Charabot) 1279.
Geranylacetat (Schimmel & Co.) 969.
Gerbbrühen, Best. d. Säuren (Jean) 1298.
Gerbholzextrakte, Umwandlung (Pozzo) 458*.
Gerbsäure, Best. (Jean) 1298.
Gerbsäureoxybenzylester (Sell & Co.) 650*.
Geruchssinn (Erdmann; Walbaum) 766; (Erdmann) 1022.
Geschmack saurer Salze, Beziehung zu ihrem Dissociationsgrade (Kahlenberg) 805.
Gesetz der korrespondierenden Zustände (Berthelot) 514. — der Massenwirkung (Lineole) 4.
Gesetze d. chem. Kinetik (Wegscheider) 1171.
Gesteine, vulkanische, aus dem Somalischutzgebiete (Gennes u. Bonard) 494.
Getreide, Sterilisieren u. Bleichen (Frichot) 828*.
Gewebe, tierische, oxydative Leistungen (Medwedew) 771.
Gewichte, Aichung (Richards) 74.
Gips, Färben (Vanino) 827*. — Hydratation (Rohland) 1138. — Krystallisation (Maschke) 739. — wetterfester (Viotti) 1220*.
Gläser, gefärbte, zum Schutz v. Arzneimitteln (Möller) 1286; als Schutzmittel gegen chem. Wrkg. d. Lichtes (Möller) 589.
Glas, Einw. v. Bromwasserstoffgas (Berthelot) 938. — Beurteilung auf stöchiometrischer Grundlage (Zulkowski) 924.
Gleichgewicht, elektrolytisches (Stieglitz) 8. — physikalisches (Bruni u. Gorni) 757. — bei der Verteilung einer Säure (Herz) 80.
Globulin (Osborne u. Campbell) 538.
Glucose (Conrad u. v. Motesiczky) 609*.
Glucosennin (Tschirch u. Hiepe) 872.

Digitized by Google

Glucosid der Enzianwurzel (Bourquelot u. Hérissey) 484. — neues, aus Erysimumsamen (Schlagdenhaufen u. Reeb) 1278. — $C_{14}H_{10}O_6$ (Perkin u. Wilkinson) 1279.
Glucoside aus Frangula, Sagrada u. Rhabarber (Aweng) 766. — welche Senföle enthalten (ter Meulen) 104.
Glucuronsäurelakton, Verbb. (Giemsa) 1200.
Glühkörper, Auer'sche (Muthmann u. Baur) 420. — aus Leitern zweiter Klasse, Anregen (Böhm) 1042*.
Glühlampen, elektrische, Best. d. Lichtfärbungen (Heise) 749.
Glutakonsäure (Fichter u. Dreyfus) 37.
Glutakonsäureester (Sachs) 1224*.
Glutamin, Krystallform (Scacchi) 26.
Glutarsäure (Markownikoff) 315.
Glutarsäureazid (Curtius u. Clemm) 1063.
Glutarsäuredihydrazid (Curtius u. Clemm) 1063.
Gluten, Best. im Mehl (Marion u. Manget) 445.
Glycerin, Best. in Fetten u. Seifen (Jean) 293. — Gewinnung (Rosauer; Nagel) 356; aus d. Destillationsrückständen d. alkoh. Gärung (Sudre u. Thierry) 1047*.
Glycerinaldehyd (Wohl u. Neuberg) 1197. — Kondensation zu Akrose (Wohl und Neuberg) 1199.
Glycerinaldehydacetal (Wohl u. Neuberg) 1198.
Glycerinaldehydchlorhydrin (Wohl u. Neuberg) 1199.
Glycerinaldehydoxim (Wohl u. Neuberg) 1199.
Glycerindibenzyläther (Zunino) 32.
Glycerindiisopropyläther (Zunino) 32.
Glycerindihexyläther (Zunino) 32
Glycerindijodhydrin, Zersetzungsprodukt (Charon u. Paix-Séailles) 169.
Glycerindioktyläther (Zunino) 32.
Glycerinsäure (Wohl u. Neuberg) 1199.
Glycerose (Wohl u. Neuberg) 1198.
Glyceryltriäthylurethan (Curtius u. Hesse) 1066.
Glycyrrhizin, Best. (Hafner) 501; in Succus liquiritiae (Hafner) 745.
Glykocholsäure, Darst. aus Rindergalle (Medwedew) 918.
Glykogen, Auftreten u. Verschwinden in der Hefezelle (Meissner) 771. 1026. — Best. (Pflüger) 214. 291; (Lebbin) 880; (Salkowski; Pflüger) 1296; nach Austin (Pflüger) 68; nach Pflüger (Salkowski; Pflüger) 647. — Bildung nach Galaktosefütterung (Weinland) 1126. — Entstehung aus Eiweiß (Schöndorff u. Offergeld) 921. — Oxydationsprod. mit Brom (Niebel) 1030. — Physiologie (Nerking) 291.
Glykogensäure (Niebel) 1030.
Glykokoll (Jolles) 1101. — neues Derivat (Balbiano u. Trasciatti) 893.
Glykokolläthylester (Locquin) 667.
Glykokollanthranilsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 245.
Glykol (Schmalzhofer) 1009.
Glykolacetal (Delépine) 1261.
Glykolaldehyd (Wohl u Neuberg) 1199. — Abbau (Fenton) 312.
Glykole, bromhaltige (Kondakow) 1062.
Glykolmonochlorhydrin (Charon u. Paix-Séailles) 31.
Glykolmonojodhydrin (Charon u. Paix-Séailles) 31.
Glykolsäure (Boettinger) 528.
Glykosimeter (Yvon) 444.
Glyoxalbenzylphenylosazon (Ruff u. Ollendorff) 244.
Glyoxalinrot (Ruhemann u. Stapleton) 477.
Glyoxylsäure (Doebner) 177; (Boettinger) 528.
Gold, ägyptisches (Berthelot) 717. 939. — Best. in Kupferbarren (Van Liew) 992. — Best. in Pyriden (Buddëus) 1163. — — Best. in tellur- und schwefelhaltigen Mineralien (Girard) 691. — Chlorobromüren (Griveau) 1217. — Diffusion in festem Blei (Roberts-Austen) 1148. — kolloidales (de Bruyn) 888. — Krystallisation (Ditte) 423. — Nachw. in kupferhaltigen Materialien (Godshall) 992. — Trennung v. Arsen, Antimon u. Tellur (Diether u. Merz) 799*. 800*.
Goldchlorid, Zers. durch Kohle (de Coninck) 91.
Goldhaltige Erze, Aufschließen (Martino u. Stubbs) 152*.
Goldlegierungen, Eigenschaften (Roberts-Austen u. Rose) 1148.
Goldnatriumchlorid (Kebler) 423.
Goltonbäder (Namias) 224.
Goochtiegel, verbesserter (Heraeus) 543.
Graftonit (Penfield) 137.
Granatenin, Chloroplatinat (Boeris) 26.
Granit, Aufschließen (Schroeder, Fernandez-Krug u. Hampe) 1094*.
Granulit v. Striegau (Rimatori) 814.
Graphit, reiner, Darst. (Langbein) 227*; (Staudenmaier) 542.
Graphitpulver, Leitfähigkeit (Streints) 553.
Graphophoncylinder, Zus. (Streiff) 1041.
Gründungung (Larsen) 134.
Grundwasser, Enteisenen (Oesten) 1090*.
Guajacylacetat (Béhal) 315.
Guajakol, optische Eigensch. (Samoilow) 25.
Guajakolsulfosäure, krystallisierte, Darst. (Hoffmann-La Roche & Co.) 459*.
Guanidinderivate, Darst. (Traube) 1168*.
Guanidine, phenylierte, Darst. aus Diphenylcyanamid (v. Braun) 952.
Guanylsäure (Osborne u. Campbell) 538.
Gulonsäure, Verwandlung in Xylose u. Galaktose (Fischer u. Ruff) 429.
Gulosebenzylphenylhydrazon (Van Ekenstein u. de Bruyn) 846.

Digitized by Google

Gummi, künstl. (Verberckmoes) 799*.
Gummiabfälle, Verarbeiten (Rickmann) 231*
Gufseisen, Best. d. Mn (Mignot) 65.
Guttapercha, Analyse (Bornträger) 881.

Haarfärbemittel (Kreis) 737.
Haarwiederherstellungsmittel (Kreis) 737)
Hämatin aus Oxyhämoglobin (v. Zeynek. 682.
Hämatoporphyin (Nencki u. Zaleski) 918.
Hämatoporphyrinprobe, Wert für d. forensischen Blutnachw. (Ipsen) 1217.
Hämin (Nencki u. Zaleski) 918.
Häminkrystalle (Richter) 1215.
Hämochromogen aus Oxyhämoglobin (v. Zeynek) 682.
Hämochromogenkrystalle (Kobert) 202.
Hämoglobin, Bildg. (Stassano) 587.
Hämoglobin des Pferdebluts, Eisengehalt (Lapicque u. Gilardoni) 128.
Hämotoxin, Wirkung (Metchnikoff u. Besredka) 389.
Härtung eines Metalls (Duhem) 518.
Hahn mit Quecksilberdichtung (Göckel) 886.
Halogenbernsteinsäuren, Einw. v. Ammoniak u. m. Aminbasen (Lutz) 1009. — Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin (Luts) 1012.
Halogenchinizarine, Darst. von Kondensationsprodd. mit aromatischen Aminen (Farbenfabriken) 884*.
Halogene, spes. Gew. beim Siedepunkt (Drugman u. Ramsay) 1145. — Spes. Gew. beim Kp. (Drugman u. Ramsay) 1227.
Halogensauerstoffsalze, Darst. durch Elektrolyse (Imhoff) 152*. — Darst. durch Elektrolyse (Imhoff) 449.
Halogensilberemulsionen (Abegg u. Hellwig) 1096*. — Darst. (Abegg u. Hellwig) 1192*.
Haloidoxysäuren (Melikoff) 425. 726.
Hamatinsäuren, Konst. (Küster) 1247.
Handelspepsine (Ruffin) 877.
Harn, Absorption des freien Sauerstoffs (Berthelot) 984. — Aciditätsbest. (Naegeli) 919. — Acidität (Berthelot) 985. — — Best. des Amidosäurenstickstoffs (Pfaundler) 694. — Best. d. Hg (Werder) 690. — Best. d. Quecksilbers (Malkes) 990. — diabetischer, Best. des Zuckers (Troeger u. Meine) 215. — Nächweis v. Eiweifs (Jolles) 150. — Nachw. v. Indikan (Klett) 692. — Nachw. v. Quecksilber (Jolles) 66. — Nachweis von Hg (Jolles) 288. — Nachw. v. Urobilin (Roman u. Delluc) 498. — Nachw. von Zucker (Margulies) 1188. — normales Eiweifs (Bellocq) 130. — normaler, Reduktionsverm. (Long) 402. — pathologischer, Vork. u. Nachw. von Acetessigsäure (Arnold) 345. — Unters. (Jolles) 149. — Unters. mit dem Gärungssaccharimeter (Lohnstein) 62. — von Vegetariern, Besonderheiten (Long) 770. — zuckerhaltige, Dauer der Hefegärung (Lohnstein) 1286.
Harne, interessante (Kobert) 919.
Harneisen, Beziehungen zum Bluteisen (Jolles u. Winkler) 687. 688.
Harnindikan, Behandlung mit Ferrichloridsalzsäuren (Bouma) 685.
Harnpentose (Neuberg) 428.
Harnsäure (Traube) 1205. — aromatische Derivv. (Fischer) 182. — Bestimmung (Jolles) 68; (Bellocq) 647. — Fällbarkeit durch Chlorbarium (Jolles) 694. — — Lsg. durch Nukleïnsäure u. Thyminsäure (Goto) 919. — methylierte, Darst. (Böhringer u. Söhne) 459*. — Nachw. im Blut (His d. J. u. Hagen) 917. — Quant. Rk. (Jolles) 481. — Rk. in Lsgg. (His u. Paul) 42. — synthetischer Aufbau (Traube) 1204.
Harnsäurereihe (Berthelot) 182.
Harnsäuresalze (Tunnicliffe u. Rosenheim) 626.
Harnstoff (Duden, Macintyre u. Robertson) 1021. — Best. im Harn (Jolles) 149. — Best. durch Hypobromit (Garnier u. Michel) 502.
Harnstoffbildung, vitale, Chemismus (Gulewitsch; Gulewitsch u. Jochelson) 1158.
Harnstoffdisalicylsäure (Zahn) 440.
Hartkäse, Reifen (Adametz) 57. — Reifung (v. Freudenreich) 1159. 1282.
Harzbalsam von Abies canadensis (Tschirch u. Brüning) 970. — von Abies pectinata (Tschirch u. Weigel) 862. — von Larix decidua (Tschirch u. Weigel) 533. 861. von Picea vulgaris (Tschirch u. Brüning) 1270. — von Pinus Pinaster (Tschirch u. Brüning) 1270.
Harze, Erhöhung des Schmelzpunktes (Gentzsch) 294*. — Wertbest. (Dieterich) 1166.
Harzöle, Sulfosäuren (Helmers) 996*.
Harzsäuren, freie (Tschirch u. Weigel) 862.
Hausenblase, neue Rk. (Henzold) 744.
Hefe, chinesische (Wehmer) 55. — Gewinnung der Eiweifsstoffe (Dormeyer) 607*. — Glykogengehalt (Meissner) 771. 1026. — Physiologie (Duclaux) 54.
Hefeendotrypsin (Hahn u. Geret) 641.
Hefen, intracelluläre Ernährung (Kayser) 1027.
Hefeneiweifs, Gewinnung (Buchner und Gruber) 829*.
Hefezellplasma, ausgepreſstes (Macfadyen, Morris u. Rowland) 1028.
Heizgas, Erzeugung (Woods u. Byrom) 607*.
Hemipinsäure (Leroy) 768.
Heptanaphten, tertiäre Derivv. (Markownikow u. Tscherdynzew) 630.
Heptanaphten, sekundäre Derivv. (Markownikow) 630.

Digitized by Google

Heptanaphtenol (Markownikow u. Tscherdynsew) 630.
Heptylensäure (Wallach) 634.
Heteroalbumose des Fibrins, Nährwert (Blum) 735.
Heteroxanthin, quant. Bk. (Jolles) 431.
Heu, Gärung (Holdefleifs) 283.
Hexabenzoylprodukt (Landau) 907.
Hexabromdimethyltrioxim (Pinner) 35.
Hexachlordimethylcarbonat (Chem. Fab. v. Heyden) 460*.
Hexachlorplatinsäure (Miolati u. Bellucci) 717.
Hexocyanferrosaures Natrium (Hofmann) 559.
Hexamethylen (Hartley u. Dobbie) 515.
Hexamethylendiäthylurethan (Curtius und Clemm) 1064.
Hexamethylendiamin (Curtius u. Clemm) 1063.
Hexamethylendicarbaminsäuredianilid (Curtius u. Clemm) 1064.
Hexamethylendiphenyläther, Krystallform (Popoff) 25.
Hexamethylenharnstoff (Curtius u. Clemm) 1064.
Hexamethylentetramin, Einw. auf Ester d. Chlor- und Bromessigsäuren (Locquin) 667.
Hexamethylentriperoxyddiamin (Baeyer u. Villiger) 940.
Hexaoxymethylendiamin (Baeyer u. Villiger) 940.
Hexonbasen (Henderson) 179.
Hexosen, künstliche, Verh. im Tierkörper (Munch) 488.
Hexylbromid (Mouneyrat) 721.
Hexyljodid (Mouneyrat) 721.
Himbeersaft, Prüfung (Schneider) 594.
Himbeersirup (Beythien) 986. — Prüfung (Schneider) 594.
Hippuroflavin, Homologe (Rügheimer und Fehlhaber) 571. — Konst. (Rügheimer) 573.
Hippursäure, Best. (Blumenthal) 447.
Histidin, Krystallform (Schwantke) 465.
Hochdruckplatten, photographische (Widmann) 506*.
Holz v. Baumstämmen, Prodd. d. Hydrolyse (Storer) 1068. — Entharzung (Müller u. Meyer) 827*. — schnelle Umwandlung in Kohle (Arth) 1289. — trockene Dest. (Weyland) 1091*. — weifser Überzug (Härtl) 232*.
Holzfaser, Überführung in Dextrose (Classen) 607*.
Holzgeist zum Denaturieren (Schlein) 825.
Holzöl, geronnenes, Verarbeitung (Haller) 1001*.
Holzmattierung (Haller) 1002*.
Homobrenzkatechin, Wismutverb. (Richard) 629.
Homocamphansäure (Lapworth) 97.
Homocamphersäure, Derivv. (Lapworth) 96. 634.
Homocamphoransäure (Lapworth) 96.
Homodypnopinakon (Delacre) 255.
Homogentisinsäure (Gonnermann) 984.
Homopiperidinsäure (Wallach) 632.
Homopiperidinsäuregoldchlorid (Buss) 1014.
Hopfen, Bitterstoffe (Barth) 681. 915.
Hornblende (van Horn) 350.
Hülsenfrüchte, Sterilisieren und Bleichen (Frichot) 828*.
Huminsubstanzen, Eignung zur Ernährung v. Pilzen (Reinitzer) 772.
Humus, Best. im Boden (Emery) 148; Zus. u. Nitrifikation (Rimbach) 1032.
Humussäure, Rolle in d. Natur (Borntträger) 1202.
Hydrastis, Asche (Griffiths) 638.
Hydratation gelöster Substanzen (Nernst; Lotmar) 619; (Garrard u. Oppermann) 620.
Hydradationsreaktionen (Rohland) 1138.
Hydraulische Bindemittel, Verh. im Seew. (Gary) 450.
Hydrasine, aromatische, Einw. v. Nitrosobenzol (Spitzer) 1108.
Hydrazochinolin (Marckwald und Meyer) 338.
Hydrazolepidin (Marckwald u. Chain) 339.
Hydrazone, tertiäre (Curtius) 900.
Hydrazonsalicylsäure, brenztraubensaure (Zahn) 440.
Hydrindamin, partiell racemische Salze (Kipping) 477.
Hydrinden (Kraemer und Spilker) 864; (Dünkelsbühler) 1112; (Stoermer und Boes) 1243.
Hydroaromatische Verbb., Konfiguration (Petrenko-Kritschenko) 1256.
Hydrocellulose (Vignon) 1151.
Hydrochinbioxybuttersäure, Ester (Bischoff) 200.
Hydrochinbioxyisobuttersäure, Ester (Bischoff) 200.
Hydrochinbioxyisovaleriansäure (Bischoff) 200.
Hydrochinbioxypropionsäure, Ester (Bischoff) 199.
Hydrochinon (Cross, Bevan und Heiberg) 424. — Essigsäurederivv. (Carter und Lawrence) 328. — Halogensubstitutionsprodd. (Chem. Fab. auf Aktien) 605*.
Hydrochinondiäthylrhodolmethyläthermethylester (Farbwerke) 1191*.
Hydrochinone, Konst. (Kehrmann) 1211.
Hydrocyancarbdialphylimide (Geigy u. Co.) 1250*.
Hydrocyancarbodiphenylimid (Geigy u. Co.) 927*.
Hydrocyancarbodiphenylimid, Darst. aus Thiocarbanilid (Geigy u. Co.) 1140*.
Hydrocumarsäure (Bougault) 328. 1017.
Hydrogallein (Orndorff u. Brewer) 99.

Digitized by Google

Hydrojodangelikasäure (Wislicenus, Talbot u. Henze) 1259.
Hydrojodcinchonin (Skraup u. Zwerger) 637.
Hydrojodtiglinsäure (Wislicenus, Talbot u. Henze) 1259.
Hydronaphtochinon (Russig) 678. 680. — o-Carbonsäuren (Russig) 677.
Hydronaphtochinoncarbonsäure, Rufikondensation (Russig) 679.
Hydronaphtochinondicarbonsäure (Russig) 680.
Hydronaphtochinonmonocarbonsäure (Russig) 678. 680.
Hydronaphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Kegel) 1106.
Hydroperoxyd (Baeyer u. Villiger) 989.
Hydroschweflige Säure, Darst. v. Salzen in fester Form (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 614*; reduzierende Wrkg. (Goldberger) 1014.
Hydrosole, nicht umkehrbare, Stabilität (Hardy) 4.
Hydrosulfite, Darst. (Grofsmann) 793.
Hydrotetrazine (Silberrad) 982. 1247.
Hydroxyacetophenon (Perkin u. Horsfall) 1212.
Hydroxyamidosulfate, Zers. durch Kupfersulfat (Divers u. Haga) 865. 662.
Hydroxyaminopyrimidincarbonsäure (Ruhemann u. Stapleton) 477.
Hydroxybenzoësäure (Perkin u. Horsfall) 1212.
Hydroxybenzylidenbromnaphtylamin (Morgan) 973.
Hydroxybenzylidenchlornaphtylamin (Morgan) 973.
Hydroxycaffeïn, Darst. v. Derivv. (Böhringer u. Söhne) 604*. — quant. Bk. (Jolles) 431.
Hydroxyfurfural (Cross, Bevan u. Briggs) 947.
Hydroxylamin, Darst. (Uhlenhut) 12. — Platinverbb. (Uhlenhuth) 556. — Rk. mit hydroxylhaltigen u. ungesättigten Verbb. (Tingle) 563.
Hydroxylaminonitroxybenzoonitril (Borsche) 974.
Hydroxyphenoxyacetanilid (Carter u. Lawrence) 1154.
Hydroxyphenoxyessigsäure (Carter u. Lawrence) 1154.
Hydroxypyrazol (Wolff) 1114.
Hydroxypyrazolcarbonsäure (Wolff und Lüttringhaus) 1115.
Hydroxypyridin (Sell u. Dootson) 482.
Hydroximmtcarbonsäure (Moses) 901.
Hydroximmtsäure (Moore) 442.
Hyperborate, Konst. (Constam u. Bennett) 1006.
Hypochlorit, Darst. (Häussermann) 746.
Hypochlorite, Elektrolyse konzentrierter Legg. (Brochet) 556. 1052.
Hypojodite, Best. (Orton u. Blackman) 496.
Hippursäure, Oxydation zu Harnstoff (Jolles) 1101.
Hystazarin, Homologe (v. Niementowski) 102.

Ichthargon 591.
Ichthyolsulfosäure, Erdalkali- u. Schwermetallsalze (Helmers) 463*.
Ignatiusbohne, Reservekohlehydrate (Bourquelot u. Laurent) 484. 1025.
Illipefett (Blumenfeld u. Seidel) 393.
Imidoäther, Umlagerung durch Hitze (Wislicenus u. Goldschmidt) 48.
Imidoamidopropan (Curtius u. Hesse) 1066.
Imidochinol (Bamberger) 564.
Imidomalonylguanidin (Traube) 1168*.
Imidothiodiphenylimid (Schaposchnikow) 341.
Imidotriazolin, Derivv., Krystallf. (Ferro) 27.
Iminodiphenyltartronsäure (Böhringer und Söhne) 791*.
Inden, Alkylierung (Marckwald) 101.
Indenharz (Kraemer u. Spilker) 863.
Indican, Nachw. im pathologischen Harn (Klett) 692.
Indigo, Bildg. aus Anthranilsäuremalonester (Vorländer u. Koettnitz) 909. — aus diphenyldiketopiperazin (Kuhara u. Chikashigé) 581. — Darst. (Farbenfabriken) 615*; (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 616*. — Oxydation durch CrO_3 (Georgievics u. Springer) 267.
Indigodarstellung (Soc. Chim. des Usines) 751*.
Indigodisulfosäure (Vorländer u. Koettnitz) 909.
Indigohydrosulfitküpe (Grofsmann) 1250*.
Indigosalz, Verwendung im Zeugdruck (Kalle & Co.) 295*.
Indikan (Hogewerff u. Ter Meulen) 874. (Schunck) 1022.
Indikanurie (Kobert) 919.
Indikator für die Acidimetrie (Gerock) 1294. — Luteol (Autenrieth) 63. — neuer, für d. Acidimetrie (Wolff) 1187.
Indikatoren, Vork. in d. Natur (Fraps) 878.
Indoncyanessigsäureäthylester (Schlofsberg) 870.
Indone, Bildung u. Darst. (Bakunin) 1276. — halogenierte, malonesterartige Verbb. (Lauser u. Wiedermann) 868.
Indoxyl (Vorländer u. Koettnitz) 909.
Indoxylmethylketon, Darst. (Farbwerke) 614*.
Indoxylsäureester, Darst. (Cassella) 406*.
Induline der Amidoazobenzolschmelze, Abbau (Fischer u. Hepp) 122.
Ingweröl, Sesquiterpen (v. Soden u. Rojahn) 97.
Inulin (Perdrix) 665.
Invertin (Kölle) 390. — Ggw. in den Trauben (Martinand) 1281.
Invertzucker, Best. (Herzfeld; Fernau) 148.

Digitized by Google

Ionen, Diffusion in der Luft (Townsend) 1172. — Wanderung u. Abscheidung. (Müller) 233.
Ionenbewegung, Modell (Kohlrausch) 804.
Ionisationen zusammengesetzter Lösungen (Mac Gregor) 706.
Ionisierungsmittel, anorgan. (Walden) 1053.
Isatin, Darst. (Geigy & Co.) 929*.
Isatinanilid, Darst. (Geigy & Co.) 929*.
Isatosäure (Erdmann) 506*. — Darstell. (Farbenfabriken) 794*.
Isoamarin (Snape) 105. — racemische u. optischaktive Formen (Snape) 487.
Isoamylthiolcarbanilat (Wheeler u. Dustiin) 1266.
Isoamyläthyläther (Bevad) 725.
Isoamylbernsteinsäure (Lawrence) 370.
Isoamylcitrakonsäure (Lawrence) 370.
Isoamylnitrit (Kissel) 723.
Isoamylsulfocyanpropionat (Dustin) 584.
Isoanthraflavinsäure (Farbwerke) 611*.
Isoapiol, Oxydation (Bougault) 260. 1017.
Isobarbaloïn (Léger) 1082.
Isobernsteinsäure (Perdrix) 666. — Elektrolyse (Petersen) 172.
Isobromcampholakton (Tiemann u. Tigges) 1176.
Isobrompernitrosocampher (Angelico und Montalbano) 1070.
Isobutanchlorid (Mouneyrat) 721.
Isobuttersäurenitrophenylester (Bischoff) 195.
Isobutylbernsteinsäure, Krystallform (Stuber) 759.
Isobutylchlorid (Mouneyrat) 720.
Isobutylenbromid (Mouneyrat) 720.
Isobutylglycerylamin, Krystallform (Täuber) 759.
Isobutylnitrit (Kissel) 722.
Isobutylphosphorsäureester (Cavalier und Prost) 762.
Isobutylphenylhydantoïn (Mouneyrat) 857.
Isobutylsulfocyanpropionat (Dustin) 584.
Isobutyrylacetessigester (Bouveault) 317.
Isobutyrylamidooxybenzoësäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Isobytyryloxybenzoësäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Isobutyrylsemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Isocamphen (Duden, Macintyre u. Robertson) 1022.
Isocamphenon (Angelico) 574; (Angelico u. Montalbano) 1070.
Isocampher (Rimini) 331; (Duden und Macintyre) 1020. — Phenylcarbaminsäureester (Duden, Macintyre u. Robertson) 1022.
Isocamphoronsäure (Mahla und Tiemann) 332.
Isocarbostyril (Gabriel u. Colman) 902.
Isochinochinolin (Willgerodt) 112.
Isochinolin (Edinger u. Schumacher) 1119.
Isocinchonicin (Skraup und Zwerger) 637.
Isocinchonin, Konst. (Skraup) 635; (Skraup u. Zwerger) 636.
Isodialdan (de Bruyn u. Bijl) 838.
Isodiazobenzolkalium (Bamberger) 322.
Isodiazotate, neue Bildungsweise (Bamberger u. Müller) 1102.
Isodibenzalbernsteinsäureanhydrid (Stobbe) 562.
Isodiphenylnitromethannatrium (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 434.
Isodiphenyloxäthylamin, Krystallform (Bruhns) 760.
Isodiphenyloxäthylaminchlorhydrat, Krystallform (Bruhns) 760.
Isodypnopinakolin (Gesché) 257.
Isoeugenol, Säurederivv. (Merck) 407*.
Isofenchylalkohol (Kondakow u. Lutschinin) 677.
Isoheptylamin (Markownikoff) 311.
Isoindoleucin (Wittorf) 29.
Isolauronolsäure (Blanc) 765.
Isomerochinen (Skraup) 636.
Isomethyleugenol (Bougault) 1017.
Isomethylmorphol, Synthese (Pschorr und Sumuleanu) 271.
Isomorphin (Schryver u. Lees) 635.
Isonikotinsäuremethylbetaïn (Ternájgó) 482.
Isonitrokörper (Hantzsch) 955. — Geschichte (Holleman) 1104.
Isonitrosoaceton (Strauß) 1098.
Isonitrosoäthenyldiphenylamidin, Darst. (Geigy & Co.) 927*. — Überführung in Isatinanilid (Geigy & Co.) 929*.
Isonitrosokörper (Hantzsch) 955.
Isonitrosophenylketopyrazolin (Wolff und Fertig) 1116.
Isonitrosophenylketopyrazolincarbonsäure (Wolff u. Fertig) 1116.
Isooxyazobenzol (Bamberger) 322.
Isophenosafranin, Darst. u. Umwandlungen (Kehrmann u. Kramer) 1246.
Isophenylessigsäure (Roth) 415.
Isophenylmethylpiperidin (Scholtz u. Müller) 1117.
Isophenylnitromethan (Bamberger) 254; (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 434.
Isophenylresorcylessigsäurelakton, Krystallform (Simonis) 1017.
Isophtalaldehydtetracetat (Thiele u. Winter) 376.
Isopran (Mokiewski) 331.
Isopropylalkohol (Jackson u. Derby) 559. — Darst. (Merck) 794*.
Isopropylbenzoxazolcarbonsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 188.
Isopropylbernsteinsäure (Semmler) 967.
Isopropylcumaron (Stoermer) 1076.
Isopropylglutaranilidosäure (Howles, Thorpe u. Udall) 467.
Isopropylglutarsäure (Howles, Thorpe und Udall) 39. 467; (Mahla u. Tiemann) 332.

Digitized by Google

Isopropylheptanonnitril (Mahla u. Tiemann) 382.
Isopropylisobutylketon (Ponzio) 624.
Isopropylisoparakonsäure, Krystallform (Stuber) 759.
Isopropylmesakonsäure, Krystallform (Stuber) 759.
Isopropylphosphorsäureester (Cavalier u. Prost) 762.
Isopropylpyrrolidon (Tafel u. Stern) 427.
Isopropylsuccinimid (Tafel u. Stern) 427.
Isopseudocinchonicin (Skraup) 636; (Skraup u. Zwerger) 637.
Isopulegon (Bouveault) 95.
Isopurpursäure (Nietzki u. Petri) 182.
Isopurpursaure Salze (Borsche) 1204.
Isopyrotritarsäure (Simon) 1068.
Isorhodanacetamid (Frerichs u. Beckurts) 182.
Isorosindon (Fischer u. Hepp) 119. 120.
Isorosindonchlorid (Fischer u. Hepp) 120.
Isorosindonoxim (Fischer u. Hepp) 119.
Isosafranin (Kehrmann u. Kramer) 1246.
Isosafraninon (Kehrmann u. Kramer) 1246.
Isosafrol, Oxydation (Bougault) 260. 1017.
Isoterebilensäure, Krystallform (Stuber) 759.
Isovaleraldehyd (Fischer u. Winter) 82.
Isovaleriansäure (Bevad) 945.
Isovalerylsemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Isoxazole, Bildg. (Dunstan u. Goulding) 1195.
Itakonsäure (Perdrix) 665; (Bakunin) 1277.
Ixodin (Sabbatani) 281.

Jadeïtit (Mrazec) 353.
Jasmin (Walbaum) 333.
Jasminartig riechende Stoffe, Darst. (Verley) 359*.
Jasminblütenöl (Hesse) 98.
Jasminöle, Unterss. (Jeancard u. Satie) 262.
Jod, Einw. auf Alkalien (Taylor) 86; v. trockenem NH_3 (Hugot) 885. — normales, d. Organismus (Bourcet) 588. — spez. Gew. beim Siedepunkt (Drugman und Ramsay) 1145.
Jodate, Best. (Orton u. Blackman) 496.
Jodchinophenylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1120.
Jodchlorid, Rk. mit Alkalien (Orton und Blackman) 496.
Jodcyanessigsäureäthylester (Thorpe und Young) 39.
Jodide, alkalische, Einw. v. Oxydationsmitteln (Péchard) 159. — Einw. auf SO_2 (Volhard) 807.
Jodiniumverbb. vom Jodmesitylen (Willgerodt u. Roggatz) 50.
Jodlithium, Maximum d. Dichte d. wss. Lsg. (de Coppet) 515.
Jodnitroanisol (Meldola u. Wechsler) 958.
Jodbenzoësäure (Ortoleva) 629.
Jodobenzol (Ortoleva) 628.
Jododerivate, neue Bereitungsweise (Ortoleva) 628.
Jodoform, Bestimmung in Verbandstoffen (Lehmann) 397; (Frerichs) 785. — Bildg. (Dony-Hénault) 719. — Gewinnung (Otto) 304*. — Zers. in Chloroformlsg. (Schuyten) 1007.
Jodoformverbandstoffe (Uts) 1182.
Jodolen 591.
Jodometrische Unterss. (Astruc) 211.
Jodonaphtalin (Ortoleva) 628.
Jodosobenzoësäure (Ortoleva) 629.
Jodosobenzol (Ortoleva) 628.
Jodosoderivate, neue Bereitungsweise (Ortoleva) 628.
Jodosonaphtalin (Ortoleva) 628.
Jodosotoluol (Ortoleva) 628.
Jodosoverbb. vom Jodmesitylen (Willgerodt u. Roggatz) 50.
Jodosoxylol (Ortoleva) 628.
Jodotoluol (Ortoleva) 628.
Jodoverbb. vom Jodmesitylen (Willgerodt u. Roggatz) 50.
Jodoxylol (Ortoleva) 628.
Jodparacymol (Edinger u. Goldberg) 1102.
Jodparapropionaldehyd (Charon) 169.
Jodpentamethylbenzol (Edinger u. Goldberg) 1102.
Jodphenol (Ortoleva) 629.
Jodphtalsäure (Edinger u. Goldberg) 1102.
Jodsäure, Nachw. neben Chlorsäure, Bromsäure, Überchlorsäure u. Überjodsäure (Reichard) 544.
Jodstickstoff (Ruff) 1255. — Einw. v. Alkaliammoniumverbb. (Hugot) 886. — Einw. v. N (Chattaway u. Orton) 621. — Zus. (Chattaway) 620.
Jodtetronsäure (Wolff) 578; (Wolff u. Fertig) 580.
Jodthiophen (Ortoleva) 629.
Jodtoluol (Edinger u. Goldberg) 1102.
Jodverbindungen, Farbe bei sehr niedriger Temp. (Kastle) 154. — Verbrennungs- u. Bildungswärmen (Berthelot) 1171.
Jodwasserstoffsäure, Einw. auf SO_2 (Volhard) 807.
Jodxylol (Edinger u. Goldberg) 1102.
Jodzahl, absolute, d. Fettsubstanzen, Best. (Tortelli u. Ruggeri) 598.
Juraterpentin (Tschirch u. Brüning) 1270.
Juroresen (Tschirch u. Brüning) 1270.
Jute, Bleichen (Busch) 451.
Jutefaser, Veredelung (Knab) 1043*.

Kadeöl (Cathelineau u. Hausser) 262.
Kadmium, elektrolytische Best. (Balachowsky) 690. — Siedepunkt (Berthelot) 661.
Kadmiumamalgam (Kerp u. Böttger) 712.
Kadmiumferrocyanide (Miller u. Fisher) 810.

Digitized by Google

Kadmiumjodid, saures, Trihydrat (Dobroserdow) 526.
Kämpferiaöl (Schimmel & Co.) 970.
Käse, Enzyme (Jensen) 1029. 1127. — Siehe: Hartkäse.
Kaffee, gebrannter, Verfälschung (Bertarelli) 1129.
Kaffeebohnen, Gemenge mit Malz (Linde) 828*.
Kaffeekonserven, Darst. (Scheschong) 829*.
Kainit als Dünger (Jüfsen u. Dorsch) 1045*.
Kakao, Best. v. Fett (Welmans) 786.
Kakaopräparate, milchhaltige (Denaeyer) 1044*.
Kali, Best. in Kalisalzen (Neubauer) 990.
Kalisalzlager Deutschlands (Lang) 138.
Kalium, Best. durch Phosphormolybdänsäure (Wavelet) 689; (Raulin) 821. — Nachweis (Biilmann) 496. — neue Bestimmungsmethode (Adie u. Wood) 782. — Sulfide (Bloxam) 86.
Kaliumaluminat (Allen u. Rogers) 1058.
Kaliumbicarbonat, Darst. (Goldschmidt) 1167*.
Kaliumchlorat, elektrolyt. Bildung (Brochet) 153. 553.
Kaliumchlorid, phys. Konst. wässeriger Lsg. (Barnes) 362.
Kaliumcyanid, Explosivität mit Kaliumnitrit (Van Geuns) 847.
Kaliumdichromat, Einw. auf KJ (Seubert u. Henke) 1291.
Kaliumdiphenylnitrophenylat (Soch u. Oenslager) 560.
Kaliumimidosulfit (Divers u. Ogawa) 11.
Kaliumjodid, Bestimmungsweise (Barrie) 445.
Kaliummanganpermanganmolybdat (Friedheim u. Samelson) 89.
Kaliumperchlorat, Best. in d. Alkalinitraten (Blattner u. Brasseur) 780.
Kaliumquecksilberchlorid (Kraus) 810.
Kaliumsulfat, phys. Konst. wäss. Lsg. (Barnes) 362.
Kaliumzink, selensaures, Krystallform (Tutton) 707.
Kalk, Best. (Hess) 742. — Best. in d. Hochofenschlacken (Ulke) 1187. — Best. neben Fe_2O_3 u. Al_2O_3 (Blum) 144. — Löslichkeit in zuckerhaltigen Fll. (Weisberg) 1040. — photometrische Best. (Hinds) 144.
Kalkböden v. Monferrato, Analysen (Martinotti) 593.
Kalkspatkrystalle (Penfield u. Ford) 816. — aus der Umgebung von Prag (Polak) 493.
Kalomel, angebliche Flüchtigkeit bei 37° (Soave) 1147.
Kalorimeter (Parr) 1050.
Kanarin, neue Bildungsweise (Pawlewski) 1267.
Kaolinbildung durch Wurzeln (Sestini) 138.
Karamel, Fabrikation (Salamon u. Goldie) 40. — Unters. (Stolle) 401.
Kartoffeln, Bakterienkrankheiten (Jensen) 1158. — Best. d. wahren Stärkegehalts (Baumert u. Bode) 1134. — Zus. u. Ertrag (Pfeiffer) 1033.
Kartoffelpflanze, Asche (v. Dassewski) 1066.
Katalytische Wirkung (Wegscheider) 115.
Kautschuksurrogate, Herst. aus Ölen (Höhn) 225.
Keimung, Einw. d. Kalkhydrats (Windisch) 592. — Rolle des O (Mazé) 200.
Kesselspeisewasser (Cribb) 503.
Ketipinsäureester, Einw. v. HCy (Thomas-Mamert u. St. Weil) 175. — Kondensation mit den Diaminen (Thomas-Mamert u. St. Weil) 175.
Ketocarbonsäureester (Dieckmann) 892.
Ketochloride heterocyklischer Verbindungen (Zincke) 379.
Ketodihydrochinasoline, direkte Synthese aus Orthoaminosäuren (Bogert u. Gotthelf) 728.
Ketonbasen (Schmidt) 581.
Ketone mit Acetylenbindung, Spaltung (Moureu u. Delange) 1231. 1262. — cyklische (Petrenko-Kritschenko) 1256; Ringsprengung (Wallach) 681. — Elektrosynthese (Hofer) 1009. — neue Synthese (Wedekind) 561. — Kk. mit Salpetrigsäureestern (Kissel 721. — Umwandlung in α-Diketone (Ponzio) 624. — Unterschied von Aldehyden (Coninck u. Sevant) 35. — zweiatomige, Einw. von Äthylmerkaptan (Llaguet) 169.
Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$ (Leser) 36.
Ketonsäureester, Kondensation (Ruhemann u. Stapleton) 92.
Ketophenmorpholincarbonsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 245.
Ketoxime (Petrenko-Kritschenko u. Kasanezki) 583.
Kieselsäure, geschmolzene, Ausdehnung (Le Chatelier) 160; Durchdringlichkeit für H (Villard) 288; Widerstandsfähigkeit gg. Temp. (Dufour) 238. — krystallisierte, amorphe u. wasserhaltige (Auerbach) 816. — Trennung von Vanadin- u. Molybdänsäure (Friedheim u. Castendyk) 90.
Kieserit als Dünger (Jüfsen u. Dorsch) 1045*.
Kirschsaft, Nachw. im Himbeersaft (Langkopf) 448; (Kaupitz) 1189.
Klebeleim, Darst. (Borntträger) 1218.
Kleberbestandteile von Weizen und Mehl (Guess) 124.
Kleberteig, Gewinnung (Baumert) 697.
Knochenfett, Gewinnung (Mennicke) 1166. — technische Analyse (Mennicke) 1166.
Knochenkohle (Stolle) 1299.
Knochenmehl, Erhöhung d. Phosphorsäureaufnahme (Jüfsen u. Dorsch) 1045*.

Digitized by Google

Knochenzersetzung, Einfl. der Bakterien (Stoklasa, Ducháček u. Pitra) 773. 1029.
Knöllchenbakterien d. Leguminosen (Mazé) 731.
Kobalt, Best. in Erzen aus Neukaledonien (Moore) 645; kleiner Quantitäten, bei Ggw. v. Nickel (Moore) 644. — Fällung d. Sulfide (Tower) 743. — physikalische Eigenschaften (van Aubel) 810. — qualitative Trennung v. Nickel (Browning u. Hartwell) 1036. 1292; Coehn) 226*; mittels Persulfaten (Mawrow) 743.
Kobaltarseniate, ammoniakalische (Ducru) 1097.
Kobaltocyankalium, Verh. gg. O (Marchot u. Herzog) 165.
Kobaltperoxyd, Formel (Bayley) 1006.
Kobaltsalze, Einw. von Kaliumpersulfat (Mawrow) 422. — Oxydation (Job) 86.
Kobaltselenide (Fonzes-Diacon) 1147.
Kobalttartrat (Tower) 743.
Kohäsion, dielektrische (Bouty) 755; der Gase u. Dämpfe (Bouty) 705. 834.
Kohlehydrat, Reserve des Samens von Trifolium repens (Hérissey) 342.
Kohlehydrate d. Carragheenmooses (Sebor) 846. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Morrell u. Crofts) 1202; bei Ggw. von Eisenoxydulsalzen (Morrell u. Crofts) 947.
Kohlen mit geringer Backfähigkeit, Verkokungsverf. (Schild) 607*.
Kohlenkalorimeter (Parr) 1050.
Kohlenoxyd, Best. im Leuchtgas (Smits, Raken u. Terwogt) 989. — Rk. mit Sauerstoff in Ggw. v. Alkalien (Berthelot) 938.
Kohlensäure, atmosphärische (Letts und Blake) 890; Best. (Walker) 1214; (Letts u. Blake) 890; in Carbonaten (Divine) 742; in d. Luft (Walker) 782.
Kohlensäureester, gemischte, v. Phenolen u. Alkoholen, Darst. (Barral) 1109.
Kohlenstoff, Best. im Ferrochrom (Blair) 1291; im Stahl (Blount) 287; (Auchy) 397. — Darstellung aus Acetylen (Frank) 827*. — Kolben zur Bestimmung in Eisen und Stahl (Göckel) 1036. — in organischer Bindung (Erlenmeyer jr.) 1060. — rasche Best. in Eisen u. Stahl (Sargent) 144. — dreiwertiger (Gomberg) 1275. — Transport in d. Pflanzen (Brown u. Escombe) 1172.
Kohlenstoffverbb. mit geschlossener Kette, ultraviolette Spektren (Hartley u. Dobbie) 515.
Kohlenteere aus amerikanischen Gaswerken (White u. Hess) 454.
Kohlenwasserstoff C_5H_8 (Barth) 916; C_6H_{10} (Ljubarski) 29; $C_{35}H_{22}$ (Gesché) 257.
Kohlenwasserstoffe (Helmers) 996*. — der acyklischen Reihe, Halogenverbb. (Mouneyrat) 720. — der explosiven Gemische mit Luft (Meunier) 1060. — fettaromatische, Jodierung (Edinger u. Goldberg) 1101; Bromierung (Edinger und Goldberg) 1102. — hochschmelzende (Zaloziecki u. Gans) 358. — im schweren Texaspetroleum (Mabery u. Buck) 761. — Synthese (Grignard) 33. — ungesättigte, Einw. v. H_2O_2 (Cross, Bevan und Heiberg) 424.
Kohlenwasserstoffflammen, Best. d. Lichtfärbungen (Heise) 749.
Kokosfett (Blumenfeld u. Seidel) 393. — Nachw. in Margarine und Butter (Indemans) 1134.
Kolanüsse, Aufschliefsen mit phosphorsaurem Natrium (Bernegau) 1045*.
Kolloidale Lsgg., Dissociation (Levi) 658. — Stoffe (de Bruyn) 888.
Komensäure, Konst. (Peratoner und Lionardi) 384.
Komensäurediäthylester (Tortorici) 635.
Konjunktivalsekret, Vork. v. Rhodan (Muck) 1157.
Konserven von Fisch (Rössing) 206. — Messung der Temp. beim Sterilisieren (Pfuhl) 1284.
Konservenfabrikation (Bischoff u. Wintgen) 1285.
Konstitution, Beziehungen zur Fluoreszenz (Hewitt) 308; zur physiolog. Wirkung (Paderi) 588.
Kontaktmasse (Klaudy u. Efrém) 791*.
Kontaktsubstanzen, Reinigung, bezw. Wiederbelebung (A.-G. für Zinkindustrie u. Schroeder) 1090*.
Kopale, Säure- u. Verseifungszahlen (Lippert u. Reissiger) 1166.
Korima du Japon (Kreis) 737.
Korksäureamid (Curtius u. Clemm) 1064.
Korksäuredihydrazid (Curtius u. Clemm) 1063.
Kornhefe (Rohn) 1281.
Kot, Best. d. Fettes (Oefele) 1137.
Kreosot, Prüfung (Hafner u. Kreissl) 497. — Unters. (Hall) 288.
Kresole, Trennung (Raschig) 1141*.
Kresolgemische, Best. d. Metakresols (Ditz) 1165.
Kreosotkapseln, Unters. (Bougault) 1129.
Kresol, Best. in Kresolgemischen (Raschig) 783. — Einw. v. Äthylidenchlorid (Fosse u. Ettlinger) 248; von salpetriger Säure (Zincke) 435. — Trennung v. m- u. p- (Raschig) 463*.
Kresotinsäure, Amidoester (Einhorn und Pfyl) 186.
Kresotinsäureäthylester, Chlormethylderiv. (Farbenfabriken) 796*.
Kresotinsäurehydrochinonester (Cohn) 438.
Kresotinsäurenaphtolester (Cohn) 613*.
Kresotinsäurenaphtylester (Cohn) 438.
Kresotinsäureorcinester (Cohn) 438.
Kresoxyfumarsäure (Ruhemann u. Beddow) 765.

Digitized by Google

Kresoxyfumarsäurediäthylester (Ruhemann u. Beddow) 765.
Kresoxymaleïnsäure (Ruhemann u. Beddow) 765.
Kresoxystyrol (Ruhemann u. Beddow) 630. 764.
Kresoxyzimmtsäure (Ruhemann u. Beddow) 630. 764.
Kresylacetat (Thiele u. Winter) 376.
Kresylpiperidid (Hildebrandt) 202.
Krugit als Dünger (Jülsen u. Dorsch) 1045*.
Krypton (Ladenburg u. Krügel) 418.
Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Fll. (Wilson) 515.
Krystallographische Abhandlungen von Linck, Bemerkungen (Muthmann) 348; (Linck) 986. — Unterss. organ. Verbb. (Stuber) 759; (Monke; Bruhns) 760.
Krystallographisch-optische Unterss. organ. Verbb. (Täuber) 758.
Ktypeït, künstl. (Vater) 542.
Kulturpflanzen, Stoffaufnahme (v. Sigmond) 1087.
Kunsthonig (Beythien) 986.
Kupfer, Berechnungstabelle (Fernau) 148. — Best. d. Sauerstoffs (Archbutt) 1089. — gediegen v. Franklin Furnace (Wolff) 351. — maßanalytische Best. als Oxalat (Peters) 1292. — Nachw. (Bellocq) 1132. — unterschwefligsaure u. schwefligsaure Alkalidoppelsalze (Rosenheim u. Steinhäuser) 713. — volum. Best. (Parr) 1037.
Kupfercarbonat (Groeger) 87.
Kupferchlortrichlorkalium (Chavastelon) 312.
Kupferglanz, Zwillinge (Milch) 207.
Kupferglutamin (Scacchi) 26.
Kupferhalogenüren, Doppelverbb. mit Ammoniumthiosulfat (Rosenheim u. Steinhäuser) 715.
Kupferhydroxydcellulose, in NH_3 löslich (Bronnert) 230*.
Kupfermethylasparagin, Krystallform (Scacchi) 26.
Kupferoxydammoniaklösungen, Darst. (Bronnert) 1224*.
Kupferpolysulfid (Bodroux) 24.
Kupferpolysulfide (Bodroux) 166.
Kupfervitriolbeize, Einw. auf d. Keimkraft d. Saatgetreides (Kittlauss) 643.
Kupfer-Zinklegierungen, Einw. auf Salpetersäure (Gladstone) 526.
Kyantolin (Piepes-Poratinski) 477.
Kynurin, Schicksal im Tierkörper (v. Fenyvessy) 1180.

Labenzyme (Morgenroth) 390.
Labferment, Best. im Magensaft (Meunier) 1280.
Laboratoriumsapparate (Streatfeild und Southerden) 753; (Metzger) 1051.
Laboratoriumsdämpfe, Gehalt an Ammoniaksalzen u. flüchtigen Säuren (Masse u. Stoutjesdijk) 774.
Laboratoriumsfilter (Moscheles u. Storch) 1.
Labrador aus Newsüdwales, Zus. (Harker) 740.
Lack, Darst. (Cassanella) 1046*. — aus Holz und anderen ligninhaltigen Stoffen (Zühl u. Eisemann) 1046*.
Lärchenterpentin (Tschirch u. Weigel) 533. 861.
Lävulinsäure (Fabinyi) 302*.
Lävulinsäurenitrophenylhydrazon (Feist) 533.
Lävulose (Perdrix) 665.
Lävulose in den Blättern der Rübe (Lindet) 179.
Laktamäthylester (Dootson) 964.
Laktammethylester (Dootson) 964.
Laktase, Bildg. (Weinland) 1126.
Lampenruß (Wegelin) 1001*. — Leitfähigkeit (Streintz) 558.
Lanthan, Doppelsulfate (Meyer u. Marckwald) 1280.
Lapachonon (Manuelli) 727.
Larderellit (d'Achiardi) 348.
Laricinolsäure (Tschirch u. Weigel) 534. 861.
Lariciresinol, Destillation (Bamberger und Vischner) 635.
Larinolsäure (Tschirch u. Weigel) 861.
Larix decidua, Harzbalsam (Tschirch und Weigel) 534. 861.
Lariciresinol, Destillation (Bamberger und Vischner) 635.
Larinolsäure (Tschirch u. Weigel) 861.
Larix dicidua, Harzbalsam (Tschirch und Weigel) 533. 861.
Lasuroligoklas (v. Jeremejew) 137.
Laudanosin (Pictet u. Athanasescu) 913.
Laudanosin, partielle Synthese (Pictet u. Athanasescu) 1123.
Laurenon (Tiemann u. Tigges) 1177.
Lauronolsäure (Tiemann u. Tigges) 1176.
Lavendel, Bildg. d. Terpenverbb. (Charabot) 1024.
Lavendelöl (Schimmel & Co.) 970.
Lavendelöle, Schwankungen ihres Estergehalts (Jeancard u. Satie) 261.
Lavoderma 280.
Lebensmittelkontrolle, Bedeutung der Bakteriologie (Heim) 1283.
Leber, Einfluß auf die Schwefelausscheidung (Lang) 133. — fermentative Eiweißspaltung und Ammoniakbildg. (Jacoby) 683.
Lecithin (Osborne und Campbell) 589. — Darst. (Bergell) 891.
Leder, Fabrikation (J. u. E. E. Pullmann) 609*. — künstl. (Hertkorn) 232*.
Legierungen, Darst. (Döllner) 932*. — der Goldkupferreihe, Eigenschaften (Roberts-Austen u. Rose) 1148.

Digitized by Google

Leguminosen, Knötchenorganismus (Smith) 58.
Leguminosenbrot (Fanto) 985.
Leichenwachsbildung (Rubner) 786.
Leim, Ersatz aus Stärke (Brueder & Co.) 1144*; fl. (Borntträger) 1218. — Prüfung (Heinemann) 995.
Leinöl, Analyse (Mac Ilhiney) 70.
Leitfähigkeit, Best. (Morgan u. Hildburgh) 76. — elektrische, von gepreſsten Pulvern (Streinitz) 553. — Temperaturkoeffizienten, einiger Substanzen, die in verflüssigtem Ammoniak sind (Franklin u. Kraus) 553. — thermische, der roten Dämpfe (Magnanini u. Zunino) 80.
Leitvermögen von Elektrolyten, Einfluſs v. Nichtelektrolyten (Hantzsch) 1253.
Lepidylhydrazin (Marckwald u. Chain) 339.
Lepidylphenylthiosemicarbazid (Marckwald u. Chain) 339.
Lepidylsemicarbazid (Marckwald u. Chain) 339.
Leuchtgas, Darst. aus Methan enthaltendem Wassergas u. Acetylen (Lewes) 607*. — Verbesserung der Leuchtkraft (Klönne) 507*. — volum. Best. v. Kohlenoxyd (Smits, Raken u. Terwogt) 989.
Leukoisophenosafranin (Kehrmann u. Kramer) 1246.
Leukomethylenblau (Cohn) 116.
Leukosin (Osborne u. Campbell) 538.
Leukothioninfarbstoffe, Acidylderivv. (Cohn) 883*.
Leukotoxin (Besredka) 389.
Licht, Einw. auf grüne Blätter (Waller) 1155.
Lichtempfindliche Überzüge mittels Silberphosphat (Meyer) 1048*.
Lichtwirkungen, chem. (Ciamician u. Silber) 1098.
Lignorosin, kalkfreies (Seidel) 451.
Limettöl (Schimmel & Co.) 969.
Limonadeessenzen (Wender und Gregor) 447.
Limonen (Burgess) 1164; (Tschugaeff) 1240. — Ortho- (Semmler) 93. — Pseudo- (Semmler) 93.
Limonit nach Staurolith (Döll) 737.
Limonitpseudomorphosen (Raymond) 351.
Linaloeöl (Schimmel & Co.) 970.
Linalol (Burgess) 1164.
Linalool (Schimmel & Co.) 969.
Linaloolverbindungen, Metamorphosen u. Wanderung in d. Pflanzen (Charabot) 1024.
Linalylacetat (Burgess) 1164.
Lintonit (Winchell) 350.
Lipolytisches Ferment (Hamburger) 486.
Lithiumaluminat (Allen u. Rogers) 1058.
Lithiumbromid, Verbb. mit NH_3 (Bonnefoi) 16.
Lithiumperoxyd (de Forcrand) 17.
Lithographiesteinmasse, Überziehen von Zinkplatten (Wesel) 1043*.
Löslichkeit, Änderung durch Salze (Rothmund) 5. — bei Elektrolyten (Van Laar) 934. — eines Gemisches v. Salzen mit einem gemeinschaftlichen Ion (Touren) 515.
Lösungen, feste, v. Gemischen aus 3 Stoffen (Bruni) 1173; u. isomorphe Mischungen (Bruni; Bruni u. Gorni) 757. — isohydrische (Bancroft) 234. — kolloidaler Natur (Bruni und Papadà) 236. — teilweise mischbare wss. anorgan. (Newth) 515. — Theorie (Lewis) 1174.
Lösungsdruck, elektrolytischer (Lehfeldt) 1175.
Lösungsmittel, anorgan. (Walden) 1053.
Lösungspunkt, kritischer (van der Lee) 79.
Lösungswärme bei Elektrolyten (Van Laar) 934.
Luft, atmosphärische Best. d. CO_2 (Walker) 782; begrenzte, Regenerierung durch Na_2O_2 (Jaubert; Desgrez u. Balthazard) 1283. — brennbare Gase (Gautier) 205. 393. 732. 921; Gase (Gautier) 205. 393. 732. 921. — flüssige, Vers. (Ebert und Hoffmann) 153; Destillation (Baly) 81; Veränderung in d. Zus. beim Verdampfen (Grusinow) 410. — Regeneration mit Hilfe v. Natriumsuperoxyd (Desgrez u. Balthazard) 685. 686. — der Städte (Gautier) 205. 393. 732. 921. — Zus. in d. Vertikalen (Hinrichs) 707.
Luminiszenzspektrum (Muthmann u. Baur) 233.
Lupinus albus, Giftwrkg. durch saure Natriumsalze (Kahlenberg u. Austin) 1156.
Lupulinsäure (Barth) 916.
Luteol (Autenrieth) 68.
Luteolin (Perkin u. Horsfall) 1211.
Luteolinmethyläther (Vongerichten) 870.
Luteolintrimethyläther (Vongerichten) 871; (Perkin u. Horsfall) 1211.
Lutidinchlorcarbonyl (Chem. Fabr. v. Heyden) 460*.
Lutidoncarbonsäure (Collie) 625.
Lutidylacetonylsulfid (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Lutidyldisulfid (Marckwald, Klemm und Trabert) 122.
Lutidylmerkaptan (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Lutidylmethylsulfid (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Lutidylmethylsulfon (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Lutidylsulfid (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Lutidylsulfosäure (Marckwald, Klemm u. Trabert) 112.
Lymphe nach Injektion von Tetanustoxin (Ransom) 346.

Digitized by Google

Lysin, Formel (Henderson) 179. — Konst. (Ellinger) 124.
Lyxose (Ruff u. Ollendorff) 242. — Aufbau zur Galaktonsäure u. Talonsäure (Fischer u. Ruff) 429.
Lyxosebenzylphenylhydrazon (Ruff und Ollendorff) 242.

Magen, Säuresekretion (Talma) 346.
Magensaft, Best. d. Chlorgehalts (Meillère) 65; des Labferments (Meunier) 1280.
Magnesiasalzlösungen, Verh. unter Druck (Röhrig u. Treumann) 410.
Magnesium, Ätzverss. an Krystallen (Hlawatsch) 18. — Eigenschaften (Le Bon) 1146.
Magnesiumcarbonat, Löslichkeit (Bodländer) 934.
Magnesiumfeuerwerkssätze, rauchschwarze, Darst. (Schwartz) 608*.
Magnetische Niederschläge (Maurain) 657. — Suszeptibilität org. Substanzen (Freitag) 156.
Magnetismus, Einfl. auf chem. Rkk. (de Hemptinne) 805. 834.
Mais, Stoffaufnahme (v. 'Sigmond) 1087.
Maisöl (Williams) 356. — Chemie (Vulte u. Gibson) 747.
Malaminsäure (Lutz) 1010.
Malaminsäurebenzylamid (Lutz) 1013.
Malaminsäureester (Lutz) 1013.
Maleïnsäure (Perdrix) 665; (Bukunin) 1277.
Malonanilidsäure (Dieckmann) 317.
Malonsäure, Einw. von Jod (Ortoleva) 315. — Elektrolyse (Peterson) 171. — Halbaldehyd (Wohl u. Emmerich) 947.
Malve, schwarze (Zay) 126.
Malz, eiweifsspaltendes Ferment (Windisch u. Schellhorn) 489. 490. 491. — proteolytisches Enzym (Fernbach u. Hubert) 891. — stickstoffhaltige Substanzen (Petit u. Labourasse) 586. 680.
Malzextrakt, Darst. (Sauer) 1221*.
Mandarinenöl, Vork. v. Methylanthranilsäuremethylester (Walbaum) 677.
Mandelsäure, Kondensationsprodukte mit Naphtol und Besorcin, Krystallformen (Simonis) 1017.
Mangan, Best. in Wolframlegierungen (Ibbotson u. Brearley) 1187. — volum. Best. (Mignot) 65.
Manganapatit (Weibull) 352.
Manganjodür, Hydrate (Kusnezow) 525.
Manganosalze, Verh. an der Anode (Elbs) 1225.
Manganselenid u. -oxyselenid (Diacon) 165.
Manganverbb. (Christensen) 164.
Mannane (Bourquelot u. Laurent) 484.
Mannittriacetal (Delépine) 1261.
Mannittriformal (Delépine) 1261.
Margarine, Nachw. v. Kokosfett (Indemans) 1134.
Maripafett (Van den Driefsen Mareeuw) 637.
Markasit (Hamilton) 351.
Masse, plastische (Moritz) 231*.
Massenwirkungsgesetz (Lincoln) 4.
Masut (Chlopin) 1100.
Mauerfeuchtigkeit, Best. (de Rossi) 61; (Ballner) 502.
Medizinalkakao (Beythien) 986.
Medizinalpflanzen, Aschen (Griffiths) 638.
Medizinalweine, Beurteilung (Fretzel) 279.
Meeralgen, Analyse (Cuniasse) 286.
Meerluft (Gautier) 732.
Mehl, Säuregehalt (Marion u. Manget) 62.
Mehle, russische, zur Verbesserung dienende (Balland) 923.
Mehlproben, mkr. Unters. (Way) 286.
Mekonin (Leroy) 768.
Mekoninsäure (Leroy) 768.
Mekonsäure, Konstitution (Peratoner und u. Lionardi) 384.
Melasse, Futtermittel, Wert (Hoppe) 777. — Nichtzuckergehalt (Ramm u. Momsen) 489. — Reinigung (Marbach und Kafka) 926*.
Melassefuttermittel, Wert (Gonnermann) 1034.
Melasseschlempe, Dessauer, optisch-aktive Substanzen (Schukow) 948.
Melassen, Inversion (Koydl) 600.
Mentholreihe, Isomerisation (Kondakow u. Lutschinin) 675.
Menthon (Markownikoff) 315; (Wallach) 633; (Charabot) 1025.
Menthonensäure (Wallach) 633.
Menthonisoxim (Wallach) 633.
Menthosol 591.
Mercerisieren, nachträgliches, Dämpfen (Vanoutryve) 296*.
Merkuralgam 1131.
Merkurichlorid, mafsanalyt. Best. (Rupp) 213.
Merkurijodid, Dämpfe (Gernez) 365.
Merkuriol 1131.
Merkurisalicylsäure (Lintner) 498.
Merkurisalze, Einw. von Allylalkohol und Äthylen (Biilmann) 170.
Merkuroisobutyl (Ponzio) 624.
Merkurojodid (Power) 526.
Merkurosulfat (Gouy) 24.
Mesakonsäure (Perdrix) 665. 666.
Mesenterialkyste, fl. (Richaud u. Bonneau) 346.
Mesitylenderivate (Hofmann u. Sand) 942.
Mesitylendiazojodid (Hantzsch) 474.
Mesitylensäureäthylester (Fischer u. Windaus) 324.
Mesityljodidchlorid (Willgerodt und Roggatz) 50.
Mesityloxydplatinchlorür (Prandtl u. Hofmann) 1196.
Mesitylstyroldibromid (Verley) 360*.
Mesoxalsäure (Perdrix) 665.
Mesoxalsäuremethylamid, Oxim (Whiteley) 626.

Digitized by Google

Mesoxamid, Oxim (Whiteley) 318. 625.
Meſscylinder (Bergmann) 513.
Meſskolben (Bergmann) 513.
Metadiamine, aromatische (Morgan) 1208.
Metallammoniakverbb., in wss. Lsg., Natur (Dawson u. Mac Crae) 1146. — Natur (Dawson u. Mac Crae) 1229.
Metallchloride, höhere Zers. durch C (de Coninck) 91. — Zersetzung (de Coninck) 163.
Metalle, Darst. (Döllner) 932*. — elektrolytische Abscheidung aus nichtwss. Lsgg. (Kahlenberg) 755; Gewinnung aus Chloriden (Hilberg) 151*. — gegenseitige Verbb. (Kurnakow) 24. — Härte (Auerbach) 808. — Legierungen mit Magnesium (Aluminium- u. Magnesiumfabrik) 827*. — Passivität (Hittorf) 659.
Metallfällung, elektrolytische, mit Elektroden aus Platindrahtgewebe (Winkler) 1212.
Metallgemische, elektrolytische Abscheidung (Küster) 525.
Metallhydrate, Energie (Carrara u. Vespignani) 660.
Metallösungen, kolloidale (Stöckl u. Vanino) 555.
Metalloberflächen, Reinigen auf elektrochem. Wege (Ver. Elektrizitäts-A.-G.) 826*.
Metalloide, Einw. d. Natrium- u. Kaliumammoniums (Hugot) 835.
Metallradikale, zusammengesetzte (Berthelot) 87.
Metallsalze, Nachw. (Formánek) 741.
Metallurgie auf Grundlage des Al (Matignon) 216.
Metallwaren, zollamtliche Prüfung auf Versilberung (Munkert) 695.
Metanilsäure (Kalle & Co.) 299*.
Metaphosphate (v. Knorre) 519.
Metapurpursäure, Konst. (Borsche) 974.
Meteoreisen, neues, von Mart (Merrill u. Stokes) 987.
Meteorit von Oakley (Preston) 140.
Meteorstein von Allegan (Merrill u. Stokes) 987.
Methacetin, Farbrk. mit Kaliumpermanganat (Maas) 1215.
Methan (Kraemer u. Spilker) 864. — Grenze der Verbrennbarkeit (Gautier) 15.
Methazonsäure (Dunstan u. Goulding) 1195.
Methenylphenylanilin (Béhal) 315.
Methenylverbindungen, gemischte (Errera) 1200.
Methoxyacetylacetophenon (Bloch und v. Kostanecki) 327.
Methoxyaminocaffeïn (Böhringer u. Söhne) 605*.
Methoxybensaldehyd (Pschorr u. Jaeckel) 274.
Methoxybenzalmethylbenzylhydrazon (Curtius u. Sprenger) 672.
Methoxybenzylidenbromnaphtylamin (Morgan) 973.
Methoxybenzylidenchlornaphtylamin (Morgan) 973.
Methoxycaffeïn (Böhringer u. Söhne) 605*.
Methoxychlorcaffeïn (Böhringer u. Söhne) 604*.
Methoxydibromphenanthrenchinon (Pschorr u. Jaeckel) 275.
Methoxyhydratropasäure (Bougault) 328. 476. 1017.
Methoxylcumaron (Stoermer) 1078.
Methoxyphenanthren (Pschorr u. Jaeckel) 274.
Methoxyphenenthrencarbonsäure (Pschorr u. Jaeckel) 274.
Methoxyphenoxystyrol (Ruhemann u. Stapleton) 965.
Methoxyphenoxyzimmtsäureäthylester (Ruhemann u. Stapleton) 965.
Methoxyphenylessigsäure (Lebedew) 327.
Methoxyphenylphenylisoxazol (Pond u. Shoffstall) 1015.
Methoxyphenyltriazolpropionsäureäthylester (Bailey u. Acree) 107.
Methoxypropyldihydroisoindol (Fränkel) 1114.
Methoxystyryltriazolpropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Methoxyzimmtsäureäthylester (Schimmel & Co.) 970.
Methylacetalylhydrochinon (Stoermer) 1078.
Methylacetalylresorcin (Stoermer) 1078.
Methylacetaminonaphtakridin (Ullmann u. Naef) 912.
Methylacetaminophenyldimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester (Bülow) 850.
Methylacetylacetondisulfon (Posner) 1209.
Methylacetylacetonmonomerkaptol (Posner) 1209.
Methylacetylamidochloracetophenon (Kunckel 962. 963.
Methylacetylcamphenpyrrol (Duden u. Treff) 1018.
Methylacetylcamphenpyrrolin (Duden u. Treff) 1018.
Methylacetylhydrochinoncarbonsäure (Russig) 678.
Methylacetylnaphtindenchinoncarbonsäureäthylester (Michel) 866.
Methylacetylthioncarbanilat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Methyladipinsäure (Bouveault) 96; (Markownikoff) 315.
Methyläpfelsäure, Krystallf. (Scacchi) 26.
Methyläthylacetaldehyd (Schmalzhofer) 1009.
Methyläthylacetaminonaphtakridiniumbromid (Ullmann u. Naef) 913.
Methyläthyläther (Lander) 167.
Methyläthylaminonaphtakridiniumbromid (Ullmann u. Naef) 913.
Methyläthylanilin (v. Braun) 45.

Digitized by Google

Methyläthylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Methyläthyläthylenmilchsäure (Pokrowski) 1264.
Methyläthylakrylsäure (Pokrowski) 1264.
Methyläthyldesylsulfinbromid (Smiles) 960.
Methyläthylketon (Fabinyi) 302*; (Bevad) 944; (Schmalzhofer) 1009.
Methyläthylmaleïnsäureanhydrid (Küster) 1248.
Methyläthylmaleïnsäureimid (Küster) 1248.
Methyläthylphenylacylsulfinbromcampher-sulfonat (Smiles) 960.
Methyläthylphenacylsulfinbromid (Smiles) 960.
Methyläthylpropionyltetin, Chloroplatinat, Krystallf. (Billows) 28.
Methyläthylpropylzinnbromcamphersulfonat (Pope u. Peachey) 84.
Methyläthylthetinbromcamphersulfonat (Pope u. Peachey) 623.
Methyläthylthetincamphersulfonat (Pope u. Peachey) 623.
Methyläthylthetinplatinchlorid (Pope u. Peachey) 623. 1196.
Methyläthylthioncarbanilat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Methylalizarin (v. Niementowski) 102.
Methylalkohol, Darst. (Glock) 304*. — Nachw. in Mischungen (Mulliken u. Scrudder) 1294.
Methylallylanilin (v. Braun) 950; (v. Braun) 1102.
Methylamidochloracetophenon (Kunckell) 962.
Methylaminodioxypyrimidin (Traube) 1206.
Methylaminomethoxyphenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790*.
Methylaminophenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 790.
Methylamylkaton (Moureu u. Delange) 1263.
Methylanilin (Ullmann u. Wenner) 914.
Methylanisidinalloxan (Böhringer u. Söhne) 790*.
Methylanthracen (v. Niementowski) 103. — (Limpricht u. Wiegand) 259. — (Kraemer u. Spilker) 864.
Methylanthrachinon (v. Niementowski) 103. — Limpricht u. Wiegand) 259.
Methylanthranilsäure (Walbaum) 657.
Methylanthranilsäuremethylester, Vork. im Mandarinenöl (Walbaum) 677.
Methylasparagin, Krystallf. (Scacchi) 26.
Methylbenzaldazin (Curtius und Propfe) 671.
Methylbenzalmethylbenzylhydrazon (Curtius u. Pfropfe) 671.
Methylbenzanilid (Wislicenus und Goldschmidt) 48.
Methylbenzokresol (Bartolotti) 971. 972.
Methylbenzoltricarbonsäure (Doebner) 178.
Methylbenzoxazolcarbonsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Methylbenzoylcamphenpyrrol (Duden und Treff) 1020
Methylbenzoylpropionsäure, Synthese (Klobb) 172.
Methylbenzoylthiolcarbanilat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Methylbenzylalloxan (Böhringer u. Söhne) 789*.
Methylbenzylchlorid (Curtius u. Sprenger) 672.
Methylbenzylhydrazin (Curtius u. Pfropfe) 671. 672; (Curtius u. Sprenger) 672.
Methylbenzylmethylpyrazolon (Curtius u. Sprenger) 672.
Methylbenzylphenylthiosemicarbazid (Curtius u. Sprenger) 672.
Methylbenzylphtalimid (Curtius u. Sprenger) 672.
Methylbenzylsemicarbazid (Curtius und Sprenger) 672.
Methylbromcrotonsäure (Wislicenus und Henze) 1260.
Methylbutylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Methylcamphenpyrrol (Duden u. Treff) 1020.
Methylcamphenpyrrolcarbonsäure (Duden u. Treff) 1020.
Methylcamphenpyrrolcarbonsäureäthylester (Duden u. Treff) 1019.
Methylcamphenpyrrolin (Duden u. Treff) 1018.
Methylcamphenpyrrolincarbonsäureäthylester (Duden u. Treff) 1020.
Methylchinizarin (v. Niementowski) 103.
Methylchloracetat (Locquin) 667.
Methylchlordichlorstyrol (Kunckell und Gotsch) 963.
Methylchlorid, Verflüssigung (Caubet) 465.
Methylchlorpyrazolbenzoësäure (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Methylchromon (Bloch u. v. Kostanecki) 327.
Methylcinnamylcamphenpyrrol (Duden u. Treff) 1018.
Methylcumarilsäure (Stoermer) 1074.
Methylcumaron (Stoermer u. Boes) 1244.
Methylcumarone (Stoermer) 1074.
Methylcyanbuttersäureäthylester (Howles, Thorpe u. Udall) 39.
Methylcyklohexanolbromid (Kondakow u. Schindelmeiser) 260.
Methylcyklohexanon (Kondakow u. Schindelmeiser) 260; (Markownikoff) 315.
Methylcytisin (Rauwerda) 269.
Methyldiallylcarbinol (Maximowitsch) 1261.
Methyldiaminodioxypyrimidin (Traube) 1206.
Methyldibenzalmethyldibenzylhydrotetrazon (Curtius u. Pfropfe) 671.
Methyldibenzylamin (Curtius u. Pfropfe) 671.
Methyldibenzylaminnitrosamin (Curtius u. Pfropfe) 671.
Methyldibenzylhydrazin (Curtius u. Pfropfe) 671.

Digitized by Google

Methyldibenzylketon (Opolski) 476.
Methyldihydroisoindol (Fränkel) 1114.
Methyldiketotetrahydrothiazol (Wheeler u. Barnes) 583; (Dustin) 584.
Methyldilitursäure (Andreasch) 41.
Methyldimethylcyanbuttersäureäthylester (Thorpe u. Young) 39.
Methyldiphenylamin (v. Braun) 45; (Cohn) 325.
Methyldipropylamin (v. Braun) 45.
Methyldivinyl (Mokiewski) 331.
Methylenacetol (Verley) 360*.
Methylendiantipyrinchlorhydrat, Krystallform (Ferro) 27.
Methylendibromnaphtylamin (Morgan) 481.
Methylendichlornaphtylamin (Morgan) 265. 481.
Methylenphenylglykoläther (Verley) 359*.
Methylenverbb., Kondensationsprodd. mit Nitrosoverbb. aromatischer Amine (Sachs) 407*; mit p-Nitrosoverbb. (Sachs) 1224*.
Methylformanilid (Wislicenus u. Goldschmidt) 48; (Béhal) 315.
Methylfurfurolnitrophenylhydrazon (Feist) 583.
Methylgenisteïndimethyläther (Perkin u. Horsfall) 1212.
Methylglutarsäure (Howles, Thorpe und Udall) 40.
Methylluteolintrimethyläther (Perkin und Horsfall) 1211.
Methylglyoxal (Wittorf) 30.
Methylglykokollamidobenzoësäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 245.
Methylglykokollamidosalicylsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 246.
Methylglykokollanthranilsäuremethylester (Einhorn u. Oppenheimer) 245.
Methylharnsäure (Böhringer u. Söhne) 459*; (Traube) 1206. — Darst. (Fischer) 613*.
Methylhexanonisoxim (Wallach u. Ottemann) 633.
Methylheptadiensäure (Braun u. Stechele) 36.
Methylhydronaphtochinon (Russig) 679.
Methylhydronaphtochinoncarbonsäure (Russig) 678.
Methylhydroxypyrazol (Wolff u. Lüttringhaus) 1115.
Methylinden (Marckwald) 101.
Methylisoamylbernsteinsäure (Lawrence) 370.
Methylisobutylcyanglutarsäureäthylester (Lawrence) 369.
Methylisobutylglutarsäure (Lawrence) 368.
Methylisobutylpropantricarbonsäure, Ester (Lawrence) 369.
Methylisoharnstoff (Stieglitz u. Kee) 40.
Methylisopilocarpin (Jowett) 114. 482.
Methylisopropylanilin (v. Braun) 950.
Methylisopropylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Methylisopropylcumaron (Stoermer) 1076.
Methylisopropylglutarimid (Howles, Thorpe u. Udall) 39. 467.
Methylisopropylglutarsäuren (Howles, Thorpe u. Udall) 39. 467.
Methylisopropylhexanon (Wallach) 633.
Methylisopropylketon (Fischer u. Winter) 82.
Methylisopropylphenyläthylenmilchsäure, Synthese (Grigorowitsch) 533.
Methylisopropylphenylakrylsäure (Grigorowitsch) 533.
Methyljodcyanessigsäureäthylester (Thorpe u. Young) 39.
Methylketohexamethylencarbonsäureester (Dieckmann) 892.
Methylävulinsäure (Blaise) 242.
Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäuredimethylester (Landau) 908.
Methylmethylthiolcarbanilat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Methylmethylthioncarbanilat (Wheeler u. Dustin) 1265.
Methylmorphol (Pschorr u. Sumuleanu) 272.
Methylnaphtofuran (Stoermer) 1077.
Methylnaphtophenazoniumchloride (Akt.-Ges. f. Anilinfab.) 652*.
Methylnaphtriazol (Marckwald u. Chain) 339.
Methylnaphtriazolylmerkaptan (Marckwald u. Chain) 339.
Methylnatriumcyanessigsäureester (Thorpe) 38; (Torpe u. Young) 39.
Methylnitrobutan (Bevad) 944.
Methylnitrohexan (Bevad) 945.
Methylnitromalonylharnstoff (Andreasch) 41.
Methylnitropentan (Bevad) 946.
Methylnitrosooxydiphenyl (Borsche) 628.
Methylnonylaceton, Einw. d. Benzaldehyds (Carette) 339.
Methylnormalbutylketon (Fabinyi) 302*.
Methylnormalpropylketon (Fabinyi) 302*.
Methyloxäthylcamphanpyrrolidin (Duden u. Treff) 1019.
Methyloxybuttersäure (Schmalzhofer) 1009.
Methyloxychromen (Crivelli u. v. Kostanecki) 905.
Methyloxychromon (Crivelli u. v. Kostanecki) 905.
Methyloxyheptensäure (Braun u. Stechele) 36.
Methyloxymethoxyamidophenol (Konya) 476.
Methyloxymethoxychinon (Konya) 476.
Methyloxymethoxyhydrochinon (Konya) 476.
Methylpentamethylen (Markownikoff) 315.
Methylphenetrol, Derivv. (Konya) 475.
Methylphenmorpholon (Bischoff) 194.
Methylphenylakridiniumhydroxyd (Decker) 270.
Methylphenylchlorstickstoff (Willstätter u. Iglauer) 116.
Methylphenylcyanglutarsäureester (Carter u. Lawrence) 1288.

Digitized by Google

Methylphenylglutarsäure (Carter u. Lawrence) 1239.
Methylphenylglykol (Verley) 360*.
Methylphenylhydantoin (Mouneyrat) 857.
Methylphenylketon, Jodderivv. (Collet) 1231.
Methylphenylpropantricarbonsäure (Carter u. Lawrence) 1239.
Methylphloramin (Friedl) 565.
Methylphloroglucin (Friedl) 565. — Amidoderivv. (Friedl) 564.
Methylphlorogluciumethyläther (Konya) 475.
Methylphtalsäure, Kondens. mit Brenzkatechin (v. Niementowski) 102.
Methylpimelinsäure (Leser) 36.
Methylpimelinsäureäthylester (Dieckmann) 893.
Methylpiperidin (Willstätter u. Iglauer) 116; (v. Braun) 950.
Methylpiperidon (Wallach) 632.
Methylpropylanilin (v. Braun) 45.
Methylpropylcarbinolurethan (Farbenfabriken) 997*.
Methylpropylketon (Kissel) 728; (Bevad) 946.
Methylpyridylsulfid (Marckwald, Klemm u. Trabert) 110.
Methylpyridylsulfon (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Methylsalicylsäuremethylester (Bloch u. v. Kostanecki) 827.
Methylstrophantobiosid (Feist) 537.
Methylsulfocyanacetat (Mitchell) 584.
Methylsulfocyanbutyrat (North) 584.
Methylsulfocyanisobutyrat (Gray) 584.
Methylsulfocyanisovalerianat (Buell) 584.
Methylsulfocyanpropionat (Dustin) 584.
Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure (Talanzeff) 1264.
Methyltetraäthylsulfonheptan (Posner) 1210.
Methyltetrahydropapaverin (Pictet u. Athanasescu) 913, 1123.
Methyltetramethylpyrrolidincarbonsäureamid (Pauly) 405*.
Methyltetrathioäthylheptan (Posner) 1209.
Methyltetronsäure (Wolff u. Herold) 580.
Methylthiocarbanilat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Methyltolyldiketohydrinden (Goldberg) 1110.
Methyltolylnaphtylamin (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 652*.
Methyltrimethylammoniumjodidbrombenzol (Fischer u. Windaus) 324.
Methyltriphenylamin (v. Braun) 45.
Methylviolursäure (Andreasch) 41.
Methylxylylthiazolin (Goldberg) 1111.
Mikrosol, Wirkung auf Gärungsorganismen (Lindner u. Schellhorn) 729.
Milch, Acidität (Vieth u. Siegfeld) 922. — Aufbewahren (Casse) 828.* — Bildung von Essigsäure (Barthel) 492. — Gesüßte, Best. des Fettes (Farrington) 881. — Kondensierte, Best. v. Fett (Leach) 786. — Künstl. sterile (Rheinische Nährmittelwerke A.-G.) 828.* — Lecithingehalt (Burow) 1125. — Nachw. v. Natriummono- u. bicarbonat (Süßs) 596. — Nachw. v. Salicylsäure (Süßs) 545. — Pasteurisierte, Verh. pathogener Mikroorganismen (Hesse) 735. — Prüfung (Epstein) 1161. — Reinigung (Kröhnke) 206. — Saure, Unters. (Richmond u. Harrison) 69. — Schwankungen im Fettgehalt (Boy-Esens) 587. — Sterilisierte, d. Handels, Bakterien (Weber) 734. — Trockensubstanz, Best. (Ambühl) 993. — Unters. (Guillot) 291. — Versüßte, kondensierte, Best. v. Fett (Geisler) 1038.
Milchbakterien, Verh. im Milchthermophor (Dunbar u. Dreyer) 730.
Milcheiweißpräparate, Keimgehalt (Virchow) 591.
Milchgerinnung, spontane (Günther u. Thierfelder) 730.
Milchkontrolle (Beythien) 986.
Milchsäure, Best. im. Handelsprod. (Jean) 692. — Gewinnung aus Abwässern (Beckers) 702*. — Thermochemie (Berthelot u. Delépine) 78.
Milchsäurebakterium d. Berliner Weißbieres (Neumann) 1126.
Milchsäurebakterien in reifen Käsen (Lehmann u. Bazarewski) 56.
Milchsäurebakterien, Variabilität (Schierbeck) 1159.
Milchsäuregärung (Epstein) 491.
Milchsterilisation (Baert) 774.
Milchthermophor (Kobrak) 1283.
Milchtrockensubstanz, Veränderlichkeit (Reinsch u. Lührig) 693.
Milchzucker, Abbau (Ruff und Ollendorff) 242.
Milzbrandbacillus, Bakteriolyse (Malfitano) 641.
Mineralanalysen, Deutung (Penfield) 348.
Mineralien, natürl. Färbungen (Wöhler) 137; (Nahl) 492. — Prüfung mit org. SS. (Bolton) 347. — aus Nord-Carolina (Pratt) 351.
Mineralölindustrie, Verwertung d. Abfallprodd. (Wischin) 223.
Mineralwasser von Evaux-les-Bains (Bonjean) 139. — von Djebel Achkel (Puaux) 1185. — von Gastein (Ludwig u. Panzer) 1186. — der Gasteiner Thermen (Ludwig u. Panzer) 1290. — des Kiedricher Sprudels (Fresenius) 820. — der Marienbader Rudolfsquelle (Grimm) 211. — von Monfalcone (Ludwig u. Panzer) 1186. — des neuen Nauheimer Sprudels (Schott) 211. — von Saïl-sous-Couzan (Bonjean) 140.
Mischkrystalle, Erstarrungspunkt (Roozeboom) 555. — Löslichkeit (Stortenbeker) 309. — Umwandlungspunkte (Roozeboom) 555.

Digitized by Google

Mittelgebirge, böhmisches, Geologie (Hibsch) 1287.
Moduln, Gesetz (Ponsot) 1171.
Molybdän, Best. in Fe (Döhler) 288. — Darst. (Roques u. Mitchell) 366. —
Molybdänoxyd, blaues (Guichard) 662. — blaues, Darst. (Rogers u. Hitchel) 366. — blaues, Eigenschaften (Guichard) 663.
Molybdäntrioxyd, Trennung von Wolframtrioxyd (Rügenberg u. Smith) 1293.
Molybdate (Friedheim u. Samelson) 88; (Friedheim u. Castendyk) 90.
Monazit (Bowman; Derby) 815.
Monocalciumaluminat, Krystallisiertes (Dufau) 890.
Monodiamine, aromatische (Morgan) 950.
Mononatriumorthophosphat, Zers. durch Erhitzen (v. Knorre) 519.
Moorböden, Wrkg. d. animalischen Düngers (Hellström) 642.
Moosbeere, finnische (Stolle) 343.
Morin (Perkin u. Horsfall) 1212.
Morphenol (Pschorr u. Sumuleanu) 272.
Morphin (Schryver u. Lees) 340. 635; (Levy) 768. — Best. im Opium (Gordin) 599.
Morphinchlorhydrat, Verh. im Bittermandelw. (Schindelmeiser) 877.
Muskeln, Extraktivstoffe (Gulewitsch und Amiradzibi) 1157.
Mutterkorn, Unwirksamwerden (Meulenhoff) 877.
Myrosin (Bokorny) 915. 984.
Myrrha (Hauke) 497.
Mytilus, organische Substanzen der Schalen (Wetzel) 129.

Nährpräparat aus Fleischsaft, Eiweiß u. Zucker (Kothe) 1096*. — neuere (Ehrmann u. Kornauth) 1284.
Nahrungsfette, Resorptionsfähigkeit u. Verseifungsgeschwindigkeit (Lührig) 587.
Nahrungsmittel, Fälschung in Brasilien (Ackermann) 277. — vorgeschichtliche aus Tirol (Netolitzky) 277.
Nakkarat (Landau) 907.
Naphta, russische, Paraffingehalt (Shukoff u. Pantjukoff) 224.
Naphtacetol (Stoermer) 1077.
Naphtalin, Derivv., Einw. aromatischer Aldehyde (Morgan) 973. — Isomeriesahlen (Kauffmann) 442.
Naphtalinderiviate, Abspaltung der Sulfogruppen durch nascierendes Chlor (Vaubel) 443.
Naphtalinreihe, Amidoamidine (Medola u. Eynon) 972. — Einw. von Formanilid auf Amine (Morgan) 481. — Zahlenstudien (Rey) 834.
Naphtalinsäure (Lamberts) 883*.
Naphtamid, Na-Salz (Wheeler) 191.
Naphtanilinindoxylsäureester (Cassella) 407*.
Naphtazarin, Darst., Abscheidung der Zwischenprod. (Farbwerke) 610*.
Naphtazarindiacetat (Thiele u. Winter) 875.
Naphtazin (Meigen und Normann) 950.
Naphtazindisulfosäure (Meigen u. Normann) 950.
Naphtene (Kraemer u. Spilker) 865.
Naphtetrazol (Marckwald u. Meyer) 838.
Naphtindenchlorid (Fischer u. Hepp) 120.
Naphtindon (Fischer u. Hepp) 121.
Naphtionsäure (Lamberts) 883*.
Naphtochinon (Russig) 678.
Naphtochinonbisphenylmethylpyrazolon (Michel) 867.
Naphtochinondioxim (Tortorici) 326.
Naphtochinondiphenylmethanphenylhydrazon (Möhlau u. Kegel) 1106.
Naphtochinone, halogenierte, malonesterartige Derivv. (Hirsch) 867.
Naphtochinonmonocarbonsäure (Russig) 678.
Naphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Kegel) 1106.
Naphtochinontetrametyldiaminodiphenylmethanphenylhydrazon (Möhlau und Kegel) 1105.
Naphtochinoxalindiäthylsäureäthylester (Thomas, Mamert u. St. Weil) 176.
Naphtoësäurebromäthylamid (Saulmann) 910.
Naphtoësäurebrompropylamid (Saulmann) 910.
Naphtoësäurethiamid (Saulmann) 910.
Naphtofuran (Stoermer) 1076.
Naphtofurancarbonsäure (Stoermer) 1076.
Naphtoketopentamethylenaxinmethylsäure (Thomas, Mamert u. Weil) 176.
Naphtol, Azoderivv., unbeständige Isomerien (Bettig u. Leoncini) 812. — mit Benzaldehyd u. Ammoniak (Betti) 1180; u. Anilin (Betti) 1180. — mit Furfurol u. Ammoniak (Betti) 1180. — mit Valeraldehyd u. Ammoniak (Betti) 1180. — Kondensation mit Adelhyden u. Aminen (Betti) 1179.
Naphtolazonitroanisol (Meldola u. Wechsler) 958.
Naphotle, Addition v. Aldehydaminbasen (Betti u. Speroni) 1178.
Naphtoltrisulfosäure (Cassella & Co.) 803*.
Naphtophenazoniumverbindungen, Darst. (Akt.-Ges. f. Anilinfab.) 652*.
Naphtosafranol (Fischer u. Hepp) 119.
Naphtoxystyrol (Ruhemann u. Beddow) 630.
Naphtoxyzimmtsäure (Ruhemann und Beddow) 630.
Naphtriazol (Marckwald und Meyer) 838.
Naphtriazolylmerkaptan (Marckwald und Meyer) 838.
Naphtylamin (Meves) 189; (Farbenfab.) 1095*.
Naphtylaminderivv., Ersetzung der Amidogruppe durch H_2O (Farbenfabriken) 359*.

Digitized by Google

Naphtylamindisulfosäure (Kalle & Co.) 299*.
Naphtylaminsulfosäure (Farbenfabriken) 1098*.
Naphtylen (Markownikow u. Tscherdynzew) 680.
Naphtylendiaminsulfosäure, Monacetylverb. (Farbenfabriken) 458*.
Naphtylmethyloxazolin (Saulmann) 910.
Naphtylmethylthiazolin (Saulmann) 910.
Naphtylnitrosamin (Engler) 481.
Naphtyloxazolin (Saulmann) 910.
Naphtylpenthiazolin (Saulmann) 910.
Naphtylpiperidid (Hildebrandt) 202.
Naphtylthiazolin (Saulmann) 910.
Naphtylthioharnstoff (Hugershoff u. König) 1208.
Naphtylthiosulfonacetessigester (Troeger u. Ewers) 179.
Narceïn (Leroy) 768.
Naregamin (Hauke) 1180.
Narkotin (Leroy) 768. — Verh. gegen die Diazork. (Carcano) 288.
Nasensekret, Vork. v. Rhodan (Muck) 1157.
Natrium, Sulfide (Bloxam) 86.
Natriumaluminat (Allen u. Rogers) 1058.
Natriumbichromat, schwefelsäurefreies, Darst. (Wedekind & Co.) 551*.
Natriumchlorid, Elektrolyse (Wolf) 2.
Natriumcyanessigester, Konst. (Thorpe) 466.
Natriumcyanessigsäureester (Thorpe) 38.
Natriumcyanessigester, Wrkg. d. Halogene (Errera u. Perciabosco) 1202.
Natriumcyanessigsäureäthylester (Thorpe u. Young) 38.
Natriumdiketohydrindencarbonsäureester (Liebermann u. Flatow) 906.
Natriumjodid, Einw. v. $NaJO_4$ (Péchard) 159.
Natriumkobaltidnitrit, Darst. (Bülmann) 496.
Natriumkupfercarbonat (Gröger) 87.
Natriummethylcyanessigester, Konst. (Thorpe) 466.
Natriummethylenverbb., Einw. von Br u. CS_2 (Wenzel) 426.
Natriummonometaphosphate, unlösliche (v. Knorre) 520.
Natriumnitrophenolate (Bischoff) 194.
Natriumsuperoxyd, Anw. zur Reinigung v. Brunnen (Derennes) 774.
Natriumthiosulfat, Syaltung durch Schwefelsäure (Vaubel) 657.
Natrolith, Einw. von AmCl (Clarke und Steiger) 137.
Nebennieren, Eisenverb. der blutdrucksteigenden Substanz (Hofmeister und v. Fürth) 799*.
Neckarthal bei Heidelberg, Quellen (Dittrich) 740.
Nelkenöl (Burgess) 1164.
Neobornylamin, Trennung v. Bornylamin (Forster u. Hart-Smith) 967. 1240.
Neodym, Carbid (Moissan) 1059.
Nephelin, neues Zersetzungsprod. (Thugutt) 737.
Nephelingesteine d. Puy de Saint-Sandoux (Lacroix) 819.
Neroliöl (E. u. H. Erdmann) 442; (Walbaum) 1274.
Neroliöle (Jeancard u. Satie) 377.
Netzelektroden (Winkler) 1212.
Neuridin (Schütte) 744.
Neurin (Schütte) 744.
Nickel, Best. (Campbell) 147. — Fällung d. Sulfide (Tower) 743. — physikalische Eigenschaften (Van Aubel) 810. — qualitative Trennung v. Kobalt (Browning u. Hartwell) 1086. 1292. — Trennung von Kobalt (Coehn) 226*; von Kobalt mittels Persulfaten (Mawrow) 743.
Nickelarseniate, ammoniakalische (Ducru) 1147.
Nickelarsenid (Granger u. Didier) 166.
Nickeleisenlegierungen (Dumas) 20.
Nickelerze, Verarbeitung (Höpfner) 1217.
Nickelextraktionsverfahren, Mond'sches (Mond) 451.
Nickelkaliumtartrate (Tower) 743.
Nickelselenide (Fonzes-Diacon) 989.
Nickelsulfat, Verb. mit Hydroxylamin (Uhlenhut) 18. — Zers. am Licht (Dobroserdow) 525.
Nickeltartrat (Tower) 743.
Nikotin, inaktives (Pictet u. Rotschy) 914.
Nikotyrin, Reduktion zu inaktivem Nikotin (Pictet) 914.
Nirvanin (Einhorn u. Oppenheimer) 244.
Nitracetanilid (Hoff) 47.
Nitracettoluid (Hoff) 48.
Nitragin, Wrkg. auf Lupinen (Edler) 282.
Nitranilin (Hoff) 47.
Nitrate, Reduktion durch Einw. v. Milchsäure (Vanino u. Hauser) 938.
Nitrierung, direkte, in d. Fettreihe (Bouveault u. Wahl) 1099.
Nitrifikation (Migula) 57. — des organ. Stickstoffs (Omeliansky) 731.
Nitrifikationsbakterien, Einfl. der organ. Substanzen (Winogradsky u. Omeliansky) 731. — Kultivierung (Omeliansky) 731.
Nitrite, Best. (Pellet) 1089; (de Koninck) 1089; neben Nitraten (Gilhat) 397.
Nitropentacyanferrisaures Natrium (Hofmann) 558.
Nitropentacyanferrosaures Natrium (Hofmann) 558.
Nitroacetanilid (Chattaway, Orton u. Evans) 1236.
Nitroäthan (Bevad) 943.
Nitroäthylamidodiphenylamin (Bandrowski) 852.
Nitroamidodiphenylamin (Bandrowski) 852.
Nitroamidonaphtolsulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 461*. 548*.
Nitroaniline, acylierte (Elbs) 849.

Digitized by Google

Nitrobenzalacetaldazin (Curtius u. Lublin) 900.
Nitrobenzalacetonazin (Curtius u. Lublin) 900.
Nitrobenzalanilnaphtol (Betti u. Speroni) 1179.
Nitrobenzalbenzaldazin (Curtius u. Lublin) 900.
Nitrobenzaldazin (Curtius u. Lublin) 900.
Nitrobenzaldehyd (Farbwerke) 461*.
Nitrobenzaldehyddiacetat (Thiele u. Winter) 376.
Nitrobenzalhydrazine (Curtius u. Lublin) 899.
Nitrobenzaloxybenzalaldazin (Curtius und Lublin) 900.
Nitrobenzalzimmtaldazin (Curtius u. Lublin) 900.
Nitrobenzoësäure (Bruni u. Gorni) 757.
Nitrobenzoësäurenitrophenylester (Kym) 1118.
Nitrobenzol, elektrochem. Reduktion (Elbs) 849. — Nitrierung (Holleman u. Bruyn) 43.
Nitrobenzolaluminiumbromid (Kohler) 1261.
Nitrobenzolazoäthylnaphtylamin (Morgan) 973.
Nitrobenzolcarbonsäuren (Elbs) 849.
Nitrobenzoylnitranilin (Kym) 1118.
Nitrobenzylamidosalicylsäure (Kalle & Co.) 465*.
Nitrobenzylanilin (Purgotti u. Monti) 961.
Nitrobenzylanilinsulfosäure (Farbwerke) 408*.
Nitrobenzylanilinsulfosäuren (Farbwerke) 408*.
Nitrobenzylchlorid (Busch u. Weifs) 959.
Nitrobenzylderivate (Purgotti und Monti) 960.
Nitrobenzyldihydroisoindol (Fränkel) 1114.
Nitrobenzylidenbromnaphtylamin (Morgan) 974.
Nitrobenzylidenchlornaphtylamin (Morgan) 974.
Nitrobenzylphenylnitrosamin (Bamberger u. Müller) 1104.
Nitrobenzylsulfanilsäure (Farbwerke) 408*.
Nitrobenzylsulfonamid (Purgotti u. Monti) 961.
Nitrobenzylsulfonsäure (Desigis) 961.
Nitrobenzylsulfonsäuremethylester (Purgotti u. Monti) 961.
Nitrobenzyltoluidin (Purgotti u. Monti) 961.
Nitrobutan (Bevad) 943.
Nitrobutylisophtalsäure (Baur) 894.
Nitrobutylxylidin (Baur) 894.
Nitrobutylxylol (Baur) 893.
Nitrocampholakton (Tiemann u. Tigges) 1177.
Nitrocellulose, Bestimmung d. N (Baucher) 1161.
Nitrocellulosen (Vignon) 811. — Reduktion (Vignon) 891.
Nitrochinolinjodalkylate (Decker) 875.
Nitrochinophenylchinolin (Willgerodt und Jablowski) 1121; (Willgerodt und von Neander) 1122.
Nitrochinophenylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Nitrochloracetylacetoxylidin (Kunckell und Hecker) 963.
Nitrochlorbenzolsulfosäure (Akt.-Ges. für Anilinfab.) 998*.
Nitrocumidin (Hoff) 46.
Nitroderivate, in Ameisensäure gelöst (Bruni u. Berti) 1171. — Verh. der in Ameisensäure gelösten (Bruni u. Berti) 532. 667.
Nitrodiazobenzolbenzylamin (Wohl und Schiff) 899.
Nitrodiazobenzolbenzylidenbenzylhydrazid (Wohl u. Schiff) 899.
Nitrodiazobenzolbenzylidenmethylhydrazid (Wohl u. Schiff) 899.
Nitrodiazobenzolmethylhydrazid (Wohl u. Schiff) 899.
Nitrodiazobenzolphenylhydrazid (Wohl u. Schiff) 899.
Nitrodiazobenzolsäure (Hoff) 47. 48.
Nitrodiazotoluolsäure (Hoff) 48.
Nitrodihydroisoindol (Fränkel) 1113.
Nitrodimethoxystilben (Paschorr u. Sumuleanu) 273.
Nitrodimethylakrylsäureäthylester (Bouveault u. Wahl) 1099.
Nitrodimethylanilin (Ullmann u. Wenner) 914.
Nitrodinitropropionaldehyd, Derivate (Torrey jr. u. Black) 1262.
Nitrodinitropropionaldehydanil und -tolil (Torrey jr. u. Black) 1262.
Nitrodinitropropionaldehydmethylimid (Torrey jr. u. Black) 1262.
Nitroessigsäureäthylester (Bouveault und Wahl) 1263.
Nitroflavindulin (Kikina) 118.
Nitroflavinduline (Kikina) 117.
Nitroformasyl, Darst. (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 435.
Nitroglycerin, Zers. durch Alkalien (Berthelot) 891. 1150.
Nitroharnstoff (Bailey u. Acree) 106.
Nitroheptanaphten, tertiäres (Markownikow u. Tscherdynsew) 630.
Nitrohydroxylaminsäure (Angeli u. Angelico) 362.
Nitroindole (Angeli u. Angelico) 1080.
Nitroisoheptan (Markownikoff) 311.
Nitroisopropan (Bevad) 944.
Nitroketone (Angeli) 1070.
Nitrokörper, aromatische, Darst. v. Oximen (Farbwerke) 458*. — elektrochemische Reduktion (Elbs) 849.
Nitrokresol (Hoff) 47. 48.
Nitromalonaldehydanil (Torrey u. Black) 1262.
Nitromalonsäurealdehyd (Hill) 560. — Kon-

Digitized by Google

densation mit Ketonen u. Ketonsäuren (Soch u. Oenslager) 560.
Nitrometanilsäure (Farbwerke) 408*.
Nitromethan (Bevad) 945.
Nitromethylindol (Angeli u. Angelico) 1081.
Nitronaphtalin (Hantzsch u. Blagden) 957.
Nitroorcindicarbonsäure (Dootson) 964.
Nitroorthokresol (Soch u. Oenslager) 560.
Nitrooxycellulose (Vignon) 891.
Nitrooxydiphenyl (Borsche) 627.
Nitrooxydiphenylamin (Farbwerke) 701*.
Nitrooxydiphenylamincarbonsäure (Farbwerke) 701*. 932*.
Nitrooxydiphenylaminsulfocarbonsäure (Farbwerke) 932*.
Nitrooxydiphenylaminsulfosäure (Farbwerke) 650*. 701*.
Nitrooxyhydrinden (Dünkelsbühler) 1112.
Nitrooxyphenylessigsäure (Soch u. Oenslager) 560.
Nitroparaffine, Rk. mit Zinkalkylen (Bevad) 724. 942.
Nitropentan (Bevad) 944.
Nitrophenanthrenchinon (Kikins) 117.
Nitrophenol (Elbs) 849; (Betti u. Speroni) 1179. — als Indikator (Spiegel) 993.
Nitrophenolnatrium (Bischoff) 194.
Nitrophenoxybuttersäure, Ester (Bischoff) 194. 195.
Nitrophenoxyisobuttersäure, Ester (Bischoff) 195. 196.
Nitrophenoxyisovaleriansäure, Ester (Bischoff) 195. 196.
Nitrophenoxypropionsäure, Ester (Bischoff) 194. 195.
Nitrophenylacetamid (Sachs) 1224*.
Nitrophenylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 752*.
Nitrophenylendiaminsulfosäure (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 752*.
Nitrophenylhydrazin (Oehler) 300*.
Nitrophenylhydrazin, Hydrazone u. Osazone (Feish) 533.
Nitrophenylindol (Angeli u. Angelico) 1080. 1081.
Nitrophenylosazon (Wohl und Neuberg) 1199.
Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure (Oehler) 300*.
Nitrophenylrhamnosazon (Feist) 538.
Nitrophtalmethylestersäure (Wegscheider u. Lipschitz) 1153.
Nitrophtalsäure (Fränkel) 1118; (Wegscheider u. Lipschitz) 1153.
Nitropropan (Bevad) 944.
Nitroprussidnatrium (Hofmann) 558.
Nitroprussidverbb., Konst. (Miolati) 1267.
Nitrosäurenitrile (Elbs) 849.
Nitrosalicylsäure (Soch u. Oenslager) 560.
Nitrosoacetanilid (Bamberger u. Müller) 1104.
Nitrosoamin (Bevad) 944.
Nitrosobenzalbenzylhydrazin (Curtius) 670.
Nitrosobenzalmethylbenzylhydrazon (Curtius u. Pfropfe) 671.
Nitrosobensol, Einw. wss. Natronlauge (Bamberger) 321.
Nitrosobenzylhydrazin (Wohl u. Oesterlin; Curtius) 896.
Nitrosobromantipyrin (Michaelis und Schwabe) 978.
Nitrosoderivate, Rk. (Angeli u. Angelico) 563.
Nitrosodiazonaphtalin (Tortorici) 326.
Nitrosodimethylanilin (Sachs) 1224*.
Nitrosodimethylbenzaldimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Haager) 673.
Nitrosodimethyldibenzylamin (Curtius und Haager) 673.
Nitrosoformylphenylhydrazin, Triazanderiv. (Wohl) 960.
Nitrosomethylacetylcamphenpyrrol (Duden u. Treff) 1018.
Nitrosomethylbenzylhydrazin (Curtius) 896.
Nitrosomethylcamphenpyrrolcarbonsäureester (Duden u. Treff) 1019.
Nitrosonaphtoldisulfosäure (Kalle & Co.) 511*.
Nitrosonitrodihydroisoindol (Fränkel) 1113.
Nitrosonitrooxybenzonitrilkalium (Borsche) 974.
Nitrosonitrooxybenzonitrol (Borsche) 974.
Nitrosoorcin (Henrich) 251.
Nitrosooxydiphenyl (Borsche) 627.
Nitrosooxydiphenylbensol (Borsche) 628.
Nitrosophenollösungen, alkalische, Einw. v. Diazobensolchlorid (Borsche) 626.
Nitrosophenylendiamin (Täuber u. Walder) 483.
Nitrosophenylhydrazin (Rügheimer) 192.
Nitrosophenylhydroxylamin (Angeli und Angelico) 563. 1080.
Nitrosophenylindol (Angeli und Angelico) 1080.
Nitrosotrimethylbenzaltrimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Harding) 674.
Nitrosulfobenzaldehyd (Levinstein lim.) 1091*.
Nitrosulfophenoxydinitrodiphenylamin (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 610*.
Nitroterephtalsäure, Veresterung (Wegscheider) 1015.
Nitrotetronsäure (Wolff u. Lüttringhaus) 578.
Nitrotetronsäureoxim (Wolff u. Lüttringhaus) 578.
Nitrotetronsäurephenylhydrazon (Wolff u. Lüttringhaus) 578.
Nitrotoluidin (Hoff) 46. 47.
Nitrotoluol, Chlorierung (Kalle & Co.) 1168*.
Nitrotoluolsulfosäure (Levinstein lim.) 1091*.
Nitrotrijodäthylen (Bilts u. Kedesdy) 423.
Nitrovanillin (Bentley) 565.
Nitrovanillinmethyläther (Pschorr u. Sumuleanu) 278; (Pschorr u. Buckow) 275.

Digitized by Google

Nitrovanillinsäure (Bentley) 566.
Nitroverbindungen d. Paraffinreihe, Einw. v. Alkalien (Dunstan u. Goulding) 1195.
Nomenklatur, chem., etymologische Unterss.) (Diergart) 416.
Nonylalkohol (Schimmel & Co.) 969.
Norhydrotropidin (Willstätter u. Iglauer) 116.
Normallaugen, Kontrolle (Borntträger) 989.
Normaloktan, Dampfdruck, spez. Volum u. kritische Konstanten (Young) 804.
Normalsäuren, Kontrolle (Borntträger) 989. — Titerstellung (Thiele u. Richter) 64.
Nortropan (Willstätter u. Iglauer) 116.
Nortropidin (Willstätter u. Iglauer) 116.
Nukleïne, Verbb. m. Metallverbb. (Stassano) 389.
Nukleïnsäure (Goto) 919. — aus d. Embryo d. Weizens (Osborne u. Campbell) 588. — aus Hefe hergestellte, Reinigung (Schwickerath) 655*. — Darst. (Levene) 386.
Nukleïnverbindung aus Blut, eisenhaltige (Jolles) 829*.
Nukleohiston (Bang; Kossel) 1125.

Oberflächenschichten wss. Lsgg., Zus. (v. Zawidzki) 936.
Oberflächenspannungen d. Gemische von Äther mit Chloroform u. Alkohol mit W. (Hesehus) 410.
Öl, ätherisches, d. Holzes d. Tanne (Klason) 860; d. Straßburger Terpentins (Tschirch u. Weigel) 863. — fettes, aus Nüssen, Gewinnung (Graham u. Kellog) 229*; von Stillingia sebifera (Tortelli u. Ruggeri) 1295. — trocknendes, Darst. durch Anw. v. Petroleum (Weygang's Oil Prod. comp.) 1095*.
Öle, ätherische (Wallach) 631; (Schimmel & Co.) 969; Absorptionsapp. zur Untersuchung (Chapman u. Burgess) 779; Best. in Drogen und Gewürzen (Neumann-Wender u. Gregor) 215; Carvonbest. (Walther) 970; refraktometrische Unters. (Utz) 746. — fette, pflanzliche Unters. (Soltsien) 289. — Jod- u. Bromzahlen (Williams) 70. — Zerlegung in Glycerin u. Fettsäure (Twitchell) 1047*.
Ölfiltrierapparat (Haefelin) 1193.
Ölgas, Erzeugung (Comp. Internationale) 1144*.
Ölsäure, Oxydation (Albitzky) 1101. — Reduktion zu Stearinsäure (Freundlich u. Rosauer) 815. — Trennung v. anderen ungesättigten Säuren (Farnsteiner) 694. Ölsäuren purum u. purissimum des Handels (Ditz) 222.
Önanthyliden (Moureu u. Delange) 1231.
Ofen für feste Temperaturen (Gautier) 1.
Oktan, norm. Dampfdruck, spez. Vol. und krit. Konst. (Young u. Fortey) 1227.
Oktazone (Wohl u. Schiff) 897.
Oktomethylendiäthylurethan (Steller) 1065.
Oktomethylendiamin (Steller) 1064. 1065.
Oktomethylendicarbaminsäuredianilid (Steller) 1065.
Oktomethylendimethylurethan (Steller) 1065.
Oktomethylenglykol (Steller) 4065. 1066.
Oktomethylenharnstoff (Steller) 1065.
Oktonaphten (Kraemer u. Spilker) 865.
Olacidimeter (Mastbaum) 779.
Olefine, Geschwindigkeit d. Bildg. aus d. alphatischen Jodüren (Brussoff) 415.
Oligoklas (Weibull) 852.
Olivenpreßlinge (Klein) 284.
Opium, Wertbest. (Gordin) 599.
Opiumalkaloide (Leroy) 767.
Opiansäure (Leroy) 768.
Orange II. Poirrier (Russig) 680.
Orangen, künstl. Färbung (Pum u. Micko) 1297.
Orcinaldehyd (Ziegler) 996*.
Orcinaldoxim (Ziegler) 996*.
Orcinobiisovaleriansäure (Bischoff) 199.
Orcinobioxybuttersäure, Ester (Bischoff) 199.
Orcinobioxyisobuttersäure, Ester (Bischoff) 199.
Orcinobioxypropionsäure, Ester (Bischoff) 199.
Orcinobioxyvaleriansäure, Ester (Bischoff) 199.
Orcintricarbonsäureester (Dootson) 963. 1231.
Orexin, Darst. (Kalle & Co.) 615*.
Organische Substanzen, Oxydation mit Chromsäure (Darmstädter) 151*; im elektrolytischen Bad (Darmstädter) 782. — Synthese auf elektrischem Wege (Dony-Hénault) 719. — Zerstörung mit Chromchlorür (Pagel) 784.
Ornithin, Konst. (Ellinger) 124.
Orseillerot, Nachw. im Wein (Bellier) 1296.
Orthoform, Sulfoderivv. (Jacob) 878.
Orthonitroderivate (Angeli) 1070.
Orthophosphorsäureanilid (Autenrieth und Rudolph) 432.
Orthophosphorsäurephenetidid (Autenrieth u. Rudolph) 432.
Orthophosphorsäuretoluid (Autenrieth und Rudolph) 432.
Orthosulfophosphorsäureanilid (Autenrieth u. Rudolph) 433.
Orthosulfophosphorsäurephenetilid (Autenrieth u. Rudolph) 433.
Orthosulfophosphorsäuretoluid (Autenrieth u. Rudolph) 433.
Osmihexaschwefligsaures Natrium (Rosenheim) 527.
Osmium, (Rosenheim) 527. — Nitrosoverbb. (Brizard) 1149.
Osmiumchlorpentaschwefligsaures Natrium (Rosenheim) 527.
Osmiumdichlorotetraschwefligsaures Natrium (Rosenheim) 527.

Digitized by Google

Osmotischer Druck (v. Türin) 618; (Lehfeldt) 1169.
Osmyloxalate (Wintrebert) 466.
Ossorbin 1188.
Ovalbumin (Osborne u. Campbell) 589.
Oxalate, Krystallform (Wyrouboff) 839. 848.
Oxalchinolylhydrazin (Marckwald u. Meyer) 887.
Oxalkrotonsäureäthylester (Lapworth) 178.
Oxalsäure (Bakunin) 1277. — Best. im Harn (Salkowski) 180. — Darst. (Goldschmidt) 549*. — Entstehung u. Ausscheidung im Körper (Salkowski) 131.
Oxalsäureäthylester, Kondensation mit Krotonsäureäthylester (Lapworth) 178.
Oxalsäuremonophenylhydrazidäthylester (Erlenmeyer jr. u. Frühstück) 965.
Oxalsäuremonophenylhydrazidester (Erlenmeyer jr. u. Frühstück) 965.
Oxalursäure, Vork. im Harn (Salkowski) 180.
Oxalylidiphenylhydrazin (Erlenmeyer jr. u. Frühstück) 965.
Oxamidoester, aromat. (Einhorn u. Pfyl) 185.
Oxaminooxim (Tiemann u. Tigges) 1177.
Oxanilid, Na-Salz (Wheeler) 191.
Oxazinderivate, Synthese (Kehrmann und Barche) 1244.
Oxazoline (Saulmann) 910.
Oxime ungesättigter Verbb., Oxydation (Harries) 366.
Oximidobutyrolakton (Wolff u. Lüttringhaus) 579.
Oximidohydroxamsäure (Whiteley) 318.
Oxindol, Na-Salz (Wheeler) 191.
Oxoniumderivaten, Perjodide v. substituierten (Collie u. Steele) 767. 1244.
Oxyacetaminonaphtochinon (Kehrmann u. Barche) 1244.
Oxyacetophenon (Bloch u. v. Kostanecki) 327.
Oxyacetylamidobenzoësäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Oxyacetylisocarbostyril (Gabriel u. Colman) 902.
Oxyäthyltriazolpropionsäure (Bailey und Acree) 108.
Oxyaldehyde, aromatische, Halogenmethylderivv. (Farbenfabriken) 928*.
Oxyalkyltriazolpropionsäuren (Bailey und Acree) 105.
Oxyamidobenzoësäure, Ester (Einhorn und Pfyl) 185.
Oxyamidodiphenylamin (Farbwerke) 701*.
Oxyamidodiphenylamincarbonsäure (Farbwerke) 701*.
Oxyamidodiphenylaminsulfocarbonsäure (Farbwerke) 701*.
Oxyamidodiphenylaminsulfosäure (Farbwerke) 297*.
Oxyamidooxydiphenylamin, Darst. aus p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-sulfosäure (Farbwerke) 650*.
Oxyamidophenylsulfosäure (Farbwerke) 701*.
Oxyamidotetraphentrithiazin (Dtsch. Vidal-Farbstoff-Aktienges.) 547*.
Oxyamidothiodiphenylamin (Dtsch. Vidal-Farbstoff-Aktienges.) 547*.
Oxyaminonaphtochinon (Kehrmann und Barche) 1244.
Oxyanisylidenacetophenon (Pond u. Shoffstall) 1014.
Oxyantipyrin, Glucuronsäurederivat (Lawrow) 921.
Oxyapiinmethyläther (Vongerichten) 871.
Oxyaposafranon (Fischer u. Hepp) 128.
Oxyazobenzol (Bamberger) 321; (Möhlau u. Kegel) 1107.
Oxyazoverbb., Bromierung (Armstrong u. Isherwood) 372.
Oxyazoxybenzol (Bamberger) 321.
Oxybenzalbenzylhydrazon (Curtius) 670.
Oxybenzaldehydtriacetat (Thiele u. Winter) 376.
Oxybenzalmethylbenzylhydrazon (Curtius u. Sprenger) 672.
Oxybenzalxylylenhydrazin (Fränkel) 1113.
Oxybenzoësäuremethylester (Wegscheider u. Bittner) 1016.
Oxybenzoësäuremethylester, Chlormethylderiv. (Farbenfabriken) 796*.
Oxybenzoltricarballylsäurehydrazid (Curtius u. Hesse) 1066.
Oxybenzoylisocarbostyril (Gabriel u. Colman) 903.
Oxybenzylanilin, Darst. (Farbwerke) 457*; (Bamberger u. Müller) 1103.
Oxybenzylidenamidosolicylsäure (Zahn) 441.
Oxybenzylidenanilin (Bamberger u. Müller) 1103.
Oxybenzylphenylnitrosamin (Bamberger u. Müller) 1103.
Oxybenzyltoluidin (Farbwerke) 457*.
Oxybenzyltolylnitrosamin (Bamberger u. Müller) 1103.
Oxybrenzschleimsäure (Cross, Bevan u. Briggs) 1196.
Oxybutylphenylthioharnstoff (Stranís) 1093.
Oxycarbanil, Absorptionsspektrum (Hartley, Dobbie u. Paliatseas) 155. 515.
Oxycarbonamidpikolincarbonsäure (Errera) 1201.
Oxycarbonsäuren, aromatische, Halogenmethylderivv., Darst. (Farbenfabriken) 795*. — aromatische, Oxymethyl- u. Alkoxymethylderivv., Darst. (Farbenfabriken) 796*.
Oxycellulose (Vignon) 891. 948. — Acetylderivv. (Vignon u. Gerin) 1069.
Oxycellulosen (Nastukoff 430.
Oxychelidonsäure (Peratoner u. Lionardi) 385.

Digitized by Google

Oxychinolincarbonsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 187.
Oxychinoline, Schicksal im Tierkörper (v. Fenyvessy) 1180.
Oxychinophenylchinolin (Willgerodt u. Jablonski) 1121.
Oxychinophenylchinolincarbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1120; (Willgerodt u. v. Neander) 1122.
Oxychlornaphtochinonanilid (Hirsch) 867.
Oxychlorpropionaldehyd (Wohl u. Neuberg) 1199.
Oxycyanpikolincarbonsäureester (Errera) 1201.
Oxydase (Carles) 640. — aus Schinus molle (Sarthou) 58.
Oxydation mit Luftsauerstoff (Bilts) 857.
Oxydationen bei Ggw. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure (Thiele u. Winter) 376. — mittels freien Sauerstoffs (Ostwald) 516.
Oxydationslicht (Ebert u. Hoffmann) 364.
Oxydationsmittel aus Persulfosäure (Badische) 228*.
Oxydationspotentiale (Crotogino) 413.
Oxydationsprozeſs (v. Georgievics u. Springer) 267. 481.
Oxydialphylamine, Polynitroderivv. (Cassella & Co.) 611*.
Oxydihydrocampholytsäure (Tiemann u. Kerschbanm) 1175.
Oxydihydrolauronolsäure (Tiemann u. Tigges) 1177.
Oxydiindonessigsäureäthylester (Lanser u. Wiedermann) 868; Schlossberg) 870.
Oxydimethylglutarsäure (Conrad) 316.
Oxydinitrodicyandiazobenzol (Nietzki u. (Petri) 183.
Oxydinitrodiphenylamin (Farbwerk Griesheim) 699*.
Oxydinitrodiphenylamin (Aktienges. f. Anilinfabr.) 298*; (Farbwerk Griesheim) 299*
Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 797*.
Oxydiphenyl (Borsche) 628.
Oxydiphenylharnstoff (Fischer) 952.
Oxyflavon (Crivelli u. v. Kostanecki) 905; (Grossmann u. v. Kostanecki) 911.
Oxyfurfurol (Cross, Bevan u. Briggs) 1196.
Oxyhydratropasäure (Bougault) 476.
Oxyhydrinden (Dünkelsbühler) 1112.
Oxyhydrochinonaldehyd (Thiele u. Winter) 375. 376.
Oxyhydroditeresantalsäure (Müller) 480.
Oxyisobutyryltriazolpropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Oxyisopropyltriazolpropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Oxysoterebinsäure, Krystallform (Stuber) 759.
Oxykobaltiake (Mascetti) 165.
Oxymandelsäurealdehyd (Stoermer) 1080.
Oxymesitylenaldehyd (Thiele u. Eichwede) 373.
Oxymesitylenaldoxim (Thiele u. Eichwede) 373.
Oxymesitylensäurenitril (Thiele u. Eichwede) 373.
Oxymethoxybenzylanilin (Farbwerke) 458*.
Oxymethoxybenzyltoluidin (Farbwerke) 458*.
Oxymethoxyphenanthren (Pschorr u. Sumuleanu) 274.
Oxymethylamidodiphenylaminsulfosäure (Farbwerke) 797*.
Oxymethylbenzoylsulfinid (Maselli) 629. — Synthese (Maselli) 629.
Oxymethylencampher, Tautomerie (Brühl) 309.
Oxymethylenphenylessigester, Tautomerie (Brühl) 309.
Oxymethylketoisoxazolon, Phenylhydrazon (Wolff u. Lüttringhaus) 580.
Oxymethylnitrodiphenylaminsulfosäure (Farbwerke) 797*.
Oxymethylphenyltriazoloncarbonsäure (Bailey u. Acree) 107.
Oxymethylphtalimid (Maselli) 629.
Oxymethylpropylketon (Kissel) 723.
Oxymethyltriazolpropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Oxynaphtazarin (Thiele u. Winter) 375.
Oxynaphtochinonacetat (Thiele u. Winter) 375.
Oxynaphtoësäureäthylester, Chlormethylderiv. (Farbenfabriken) 796*.
Oxynaphtylessigsäure (Stoermer) 1079.
Oxynitroaminodicyanphenylhydrazin (Nietzki u. Petri) 183.
Oxynitrodiphenylaminsulfosäure (Farbwerke) 701*; (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 998*.
Oxyphenanthren (Pschorr u. Jaeckel) 275. — Synthese (Pschorr u. Jaeckel) 274.
Oxyphenoxyessigsäure (Carter u. Lawrence) 327.
Oxyphenylacetamid (Stoermer) 1079.
Oxyphenylessigsäure (Stoermer) 1079.
Oxyphenylessigsäurelakton (Stoermer) 1079.
Oxyphenylmethylchlorpyrazol (Michaëlis u. Behn) 976.
Oxyphenyloxaminsäureäthyläther (Scacchi) 26.
Oxyphenyltriazolpropionsäure (Bailey u. Acree) 106.
Oxyphenylzimmtsäure (Bakunin) 1277.
Oxypikolin (Errera) 1201.
Oxypikolindicarbonsäure (Errera) 1201.
Oxypropionacetal (Wohl u. Emmerich) 947.
Oxypropylphenylthioharnstoff (Strauſs) 1098.
Oxypropyltriazolpropionsäure (Bailey und Acree) 108.
Oxysäuren, zweibasische, Verh. beim Kochen mit NaOH (Fichter u. Dreyfus) 37.

Digitized by Google

Oxysafranol (Fischer u. Hepp) 122.
Oxyschwefelsäure (Mulder) 838.
Oxystearinsäure (Kasanski) 87.
Oxystyryltriazolpropionsäure (Bailey und Acree) 107.
Oxyterephtalmethylestersäure (Wegscheider u. Bittner) 1016.
Oxyterephtalsäure, Veresterung (Wegscheider u. Bittner) 1016.
Oxytoluchinon (Thiele u. Winter) 375.
Oxytoluylsäure, Ester (Einhorn u. Pfyl) 186.
Oxytolylnaphtophenazoniumchlorid (Fischer u. Hepp) 119.
Oxytolyldinitrophenylamin (Farbwerke) 797*.
Oxytriaminocyanbenzoësäure (Nietzki u. Petri) 183.
Ovomucin (Osborne u. Campbell) 540.
Ozon (Ladenburg) 889. — Best. (Brunck) 286. 1213. — Bildg. bei der Spitzenentladung (Warburg) 416.

Palladooxalsäure (Loiseleur) 466.
Palmkernöl (Blumenfeld u. Seidel) 393.
Pankreas, Laktase (Weinland) 1126.
Pankreon 1131.
Papaverin (Leroy) 769. — Verh. gg. die Diazork. (Carcano) 288.
Papaverinol (Stuchlik; Pelikan) 1181.
Papaverinoläthylbromid (Stuchlik) 1181.
Papaverinolbenzylchlorid (Stuchlik) 1181.
Papaverinolmethylchlorid (Stuchlik) 1181.
Papaverinolmethyljodid (Stuchlik) 1181.
Papier für geheime Mitteilungen, Darst. (Kretschmann) 1191*. — Verdaulichkeit (Van Ledden Hulsebosch) 1217.
Papierstoff (Müller u. Meyer) 827*.
Paprika, Unters. (Gregor) 446.
Paraffine (Kraemer u. Spilker) 865. — quaternäre (Markownikoff) 311.
Parainden (Kraemer u. Spilker) 863.
Paranukleïn (Osborne u. Campbell) 539.
Paraoxyazoverbindungen, Konst. (Möhlau u. Kegel) 1104.
Partialvalenzen, Theorie (Knoevenagel) 236; (Thiele) 237.
Pasterintabletten 591.
Peche d. Braunkohlenteerdestillation (Holde u. Marcusson) 1136.
Pectolith, Einw. v. AmCl (Clarke u. Steiger) 137.
Pelargoniumöle (Charabot) 1025.
Pellagra (Babès u. Manicatide) 1030.
Pentabrompentan (Mouneyrat) 721
Pentacetylglucose (Königs u. Knorr) 180.
Pentachlorpentan (Mouneyrat) 721.
Pentachlorphenol, Darst. (Barral u. Jambon) 1210.
Pentachlorphenol, gemischte Carbonate (Barral) 1210.
Pentachlorphenolate (Jambon) 1210.
Pentachlorphenylallylcarbont (Barral) 1109.
Pentachlorphenylbenzylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenylbutylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenylheptylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenylisoamylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenylisobutylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenylisopropylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenyläthylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenylmethylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenyloktylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorphenylpropylcarbonat (Barral) 1109.
Pentachlorplatinsäure (Miolati u. Bellucci) 623. 717.
Pentaglykoll (Fischer u. Winter) 31.
Pentakisazofarbstoffe (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 998*.
Pentamethylenderivv., neue Reihe (Perkin jr. Thorpe u. Walker) 319.
Pentanon (Wallach) 682.
Pentanonisoxim (Wallach) 682.
Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren, Darst. (Farbwerke) 611*.
Pentaoxynaphtalinpentacetat (Thiele und Winter) 375.
Pentosen, Gärung (Salkowski) 920. — Verdauung u. Assimilation (Cross, Bevan u. Remington) 1026.
Pepsin (Frerichs) 782. — des Handels (Ruffin) 877. — käufliches (Cameron) 279. — Unters. (Macquaire) 497.
Pepsinverdauung (Schütz u. Huppert) 132. — Endprodd. (Pfaundler) 687.
Pepsinwirkung, quantitative (Schütz) 686.
Perchlorat, Best. neben Chlorid u. Chlorat (Blattner u. Brasseur) 820.
Perchloride, Zers. (de Coninck) 91.
Perchlormethylformiat (Chem. Fabr. v. Heyden) 460*.
Perlkollodium (Credé) 281.
Perdischwefelsäure (Lowry u. West) 84.
Pergament, vegetabilisches (Piepgras) 230*.
Periodisches System, achte Gruppe (Howe) 553.
Perlit (Roozeboom) 707.
Permanganomolybdate (Friedheim und Samelson) 88.
Peroxydphtalsäure (Baeyer u. Villiger) 940.
Perschwefelsäure (Lowry u. West) 84; (Baeyer u. Villiger) 939.
Persianer Glanz (Beythien) 986.
Persulfat (Baeyer u. Villiger) 939.
Persulfate (Namias) 806.
Pertetraschwefelsäure (Lowry u. West) 84.

Digitized by Google

Peruol 1130.
Peruscabin 1130.
Petersilie, neues Glucosid (Vongerichten) 870.
Petit-grain-Öle (Jeancard u. Satie) 377.
Petrolam (Frieser) 278.
Petroleum, canadisches (Mabery u. Quayle) 453. — japanisches (Mabery u. Takano) 453. — kalifornisches (Mabery u. Hudson) 452. — rumänisches (Edeleanu u. Filiti) 139; Zus. (Poni) 452. — Texas (Mabery u. Buck) 761. — Zus. (Mabery) 452.
Petroleumabfallschwefelsäure, Anw. in d. Superphosphatfabrikation (Mennicke) 1039.
Pfeffer, gemahlener, Verfälschungen (Rau) 446. — natürlich u. künstl. (Teyxeira u. Ferruccio) 736.
Pfefferminze, Terpenverbb. (Charabot) 125.
Pferdefleisch, Gesundheitsschädigungen (Pflüger) 920.
Pflanzen, Atmung (Schloesing jr.) 1280.
Pflanzenfette, flüchtige Fettsäuren (Blumenfeld u. Seidel) 393.
Pflanzensaft (Hébert) 1278.
Pflanzliche Gewebe, Alkaliverteilung (Hof) 681.
Pharmazeutische Spezialitäten 591. 1182.
Phenacetin, Fabrk. mit Kaliumpermanganat (Maas) 1215.
Phenacetyldiathyltartrat (Crae u. Patterson) 370. 762.
Phenacylphtalimid (Gabriel u. Colman) 902.
Phenanthren (Kraemer u. Spilker) 865.
Phenanthrenchinon, Darst. v. Additionsprodd. (Deichler) 360*.
Phenetidinalloxan (Böhringer und Söhne) 790*.
Phenol (Cross, Bevan u. Heiberg) 424.
Phenolacetale (Fosse) 247.
Phenoläther, Bereitung (Bakunin) 1277.
Phenole, einwertige, Na-verbb. (Bischoff) 196. — Einw. von Bromcyan (Schall u. Nörr) 194; auf Phenylpropiolsäureester und Acetylendicarbonsäureester (Ruhemann u. Beddow) 1210; von salpetrigen S. auf Brom- u. Chlorderivv. (Zincke) 435. — gemischte Kohlensäureester, Darst. (Barral) 1210. — Kondensation mit Estern d. Acetylenreihe (Ruhemann u. Beddow) 630. 764. 1210; (Ruhemann u. Stapleton) 964. 1232; mit Phenylpropiolsäureester (Ruhemann u. Beddow) 247; mit Alloxan, Darst. (Böhringer u. Söhne.) 795*. — Substitution (Armstroug u. Lewis) 871. — trisubstituierte, Einw. v. Äthylnitrit (Thiele u. Eichwede) 373.
Phenolester, saure, zweibasischer organ. Säuren, Darst. (Wellcome) 550*.
Phenolphtaleïn (Soc. française de couleurs d'aniline) 931*. — physiolog. Wrkg. (v. Vámossy) 589.
Phenolysolum hungaricum 1183.
Phenolzimmtsäure (Bakunin) 1277.
Phenomethylhexodiazenon (Bogert u. Gotthelf) 728.
Phenosofranin (Kehrmann u. Kramer) 1247.
Phenoxybenzamid (Reid) 1271.
Phenoxydinitrodiphenylamine (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 610*.
Phenoxyfumarsäure (Ruhemann u. Beddow) 764.
Phenoxyfumarsäureamid (Ruhemann und Beddow) 764.
Phenoxymaleïnsäure (Ruhemann u. Beddow) 765.
Phenoxypropionaldehyd (Stoermer) 1074.
Phenoxypropiondiäthylacetal (Stoermer) 1074.
Phenoxypropyldihydroisoindol (Fränkel) 1114.
Phenoxystyrol (Ruhemann u. Beddow) 630.
Phenoxyzimmtsäure (Bakunin) 1278.
Phenylacetaldehyd (Bougault) 903.
Phenylacetaldehyd (Sachs) 1224*.
Phenylacetylamidozimmtsäure, Krystallform (Bruhns) 760.
Phenylacetylchloramin (Armstrong) 871. 626.
Phenylacetylcyanessigsäuremethylester (Haller u. Blanc) 173.
Phenylacetylphenylharnstoff (Wheeler und Sanders) 530.
Phenyläthenyloxycyklotriazan (Voswinckel) 1124.
Phenyläthoxyacetylsulfotriazolon (Wheeler u. Dustin) 1266.
Phenyläthoxybenzoylsulfotriazolon (Wheeler u. Dustin) 1266.
Phenyläthoxytriazolon (Barnes) 531.
Phenyläthylalkohol (v. Soden u. Rojahn) 263. — aus Rosenöl (Walbaum) 333. — Vork. im Rosenöl (v. Soden u. Rojahn) 1240.
Phenyläthylenoxydcarbonsäure (Erlenmeyer jr.) 1238.
Phenylakrosazon (Wohl u. Neuberg) 1199.
Phenylalamin (Fischer u. Mouneyrat) 844.
Phenylalkyloxycyanakrylsäureester (Haller u. Blanc) 173.
Phenylallencarbonsäure (Drboglaw) 329.
Phenylalloxan (Böhringer u. Söhne.) 789*.
Phenylamidonaphtolsulfosäure (Farbwerk Mühlheim) 997*.
Phenylaminodimethoxyzimmtsäure (Pschorr u. Buckow) 275.
Phenylaminomethoxyzimmtsäure (Pschorr u. Jaeckel) 274.
Phenylaminophenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 791*.
Phenylatikonsäure, Krystallform (Stuber) 760.
Phenylazodiphenylnitromethan (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 434.

Digitized by Google

Phenylazoformazyl (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 433.
Phenylazokresol (Bamberger) 322.
Phenylbenzimidomethyläther (Wislicenus u. Goldschmidt) 48.
Phenylbenzochinon (Borsche) 627.
Phenylbenzoxazolcarbonsäure (Einhorn u. Pfyl) 188.
Phenylbenzoylhydroxypyrazol (Wolff und Fertig) 1116.
Phenylbenzoylpropionsäure, Krystallform (Bruhns) 761.
Phenylbenzylhydantoin (Mouneyrat) 857.
Phenylbenzylhydrazon (Neuberg) 429.
Phenylbrenztraubensäure (Erlenmeyer jun.) 1288.
Phenylbutadiën (Liebermann u. Riiber) 858.
Phenylbutylenthioharnstoff (Strauß) 1098.
Phenylcarbamidimidoisobutylbenzoat (Wheeler u. Sanders) 530.
Phenylcarbaminsäurechininäther (Zimmer u. Co.) 404*.
Phenylcarbaminsäurepapaverinolester (Stuchlik) 1181.
Phenylchinochinolinsulfosäure (Willgerodt u. Jablonski) 1121.
Phenylchlorpurin (Fischer u. v. Loeben) 855.
Phenylchlorpyrazol (Wolff u. Fertig) 1116.
Phenylcitrakonsäure, Krystallform (Stuber) 760.
Phenylcitrakonsäureanhydrid, Krystallform (Stuber) 760.
Phenylcyanbrenztraubensäureester, Einw. von Phenylhydrazin u. Hydroxylamin (Erlenmeyer jr. u. Frühstück) 965.
Phenyldiäthylsulfonbutanal (Posner) 1209.
Phenyldihydrochinazolin, Darst. (Kalle & Co.) 615*; einer Oxycarbonsäure (Kalle & Co.) 463*.
Phenyldiimid (Vaubel) 191.
Phenyldiketomethyltetrahydrothiazol (Dustin) 584.
Phenyldiketotetrahydrothiazol (Wheeler u. Barnes) 584.
Phenyldimethoxycarbostyril (Pschorr und Sumuleanu) 273; (Pschorr u. Buckow) 275.
Phenyldimethyldimethylamidopyrazolonmethylhydroxyd (Farbwerke) 613*.
Phenyldimethylpyrazolon, Kondensationsprod. mit primären aromatischen Aminen (Silberstein) 654*.
Phenyldithioäthylbutanal (Posner) 1209.
Phenylditolylketon (Limpricht u. Clauss) 569.
Phenylendiacetyldichloramin (Morgan) 951.
Phenylendiamin (Täuber u. Walder) 433; (Bülow) 850; (Meigen u. Normann) 950. — Einw. v. Bromnitrobenzolen (Bandrowski) 852.
Phenylendiaminsulfosäure (Farbwerke etc.) 297.
Phenylendimalonaminsäureester (Meyer) 563.
Phenylendioxydiacetamid (Carter u. Lawrence) 1155.
Phenylendioxydiacetanilid (Carter u. Lawrence) 1155.
Phenylendioxydiessigsäure (Carter u. Lawrence) 1154.
Phenylendioxyessigsäure (Carter u. Lawrence) 1154.
Phenylendisdimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester (Bülow) 850.
Phenylenharnstoff (Manuelli u. Recchi) 1206.
Phenylenoxyessigsäure (Carter u. Lawrence) 327.
Phenylensenfölglykolid (Wheeler u. Barnes) 584.
Phenylensuccinimid (Meyer) 563.
Phenylessigsäure (Bruni u. Gorni) 757; (Betti u. Speroni) 1179.
Phenylessigsäurephenyläthylester (v. Soden u. Rojahn) 263.
Phenylformazyl (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 434.
Phenylformidoäthyläther (Wislicenus u. Goldschmidt) 48.
Phenylformidomethyläther (Wislicenus u. Goldschmidt) 48.
Phenylglycincarbonsäure (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 616*. — Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 549*; v. neutralen Estern (Farbwerke) 650*.
Phenylglykol (Verley) 359*. — Ameisensäureester (Béhal) 314.
Phenylhydantoine aus Aminosäuren (Mouneyrat) 857.
Phenylhydrazinderivat (Kissel) 723.
Phenylhydrazinoindonphenylhydrazon (Schlossberg) 869.
Phenylhydrazinpentachlorphenolat (Jambon) 1211.
Phenylhydrazinprobe, Fischer'sche, Modifikation (Margulies) 1188.
Phenylhydrazocarbodiimine (Schall) 49.
Phenylhydrazodicarbodiimine (Schall) 49.
Phenylhydrazoncarboditolylamin (Schall) 49.
Phenylhydrazondicarboditolylamin (Schall) 50.
Phenylhydroxypyrazol (Wolff u. Fertig) 1116.
Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure (Wolff u. Fertig) 1115.
Phenylhydroxypyrazoljodmethylat (Wolff u. Fertig) 1116.
Phenylimid (Vaubel) 191.
Phenylimidomethyltriazolin, Krystallform (Ferro) 27.
Phenylimidothiokohlensäure, Derivate (Wheeler u. Dustin) 1264.
Phenylimidothiolisoamyläthylcarbonat (Wheeler u. Dustin) 1266.
Phenylimidotriazolin, Chlorhydrat, Krystallform (Ferro) 27.
Phenylisobutylcarbinol (Grignard) 84.
Phenylisocyanat (Wheeler u. Sanders) 530.

Digitized by Google

— Einw. auf Ketonsäuren (Klobb) 191.
— Verh. gg. Acetessigester (Dieckmann) 317.
Phenylisopropylcyanamid (v. Braun) 950.
Phenylisorosindulin (Fischer u. Hepp) 121.
Phenylisoxazol (Tingle) 563.
Phenylitakonsäure, Krystallform (Stuber) 760.
Phenylitakonsäureanhydrid (Stuber) 760.
Phenyljodpurin (Fischer u. v. Loeben) 855.
Phenylketoisoxazolon, Phenylhydrazon (Wolff u. Lüttringhaus) 580.
Phenylketopyrazolon, Phenylhydrazon (Wolff u. Fertig) 1116.
Phenylketopyrazoloncarbonsäure, Phenylhydrazon (Wolff u. Fertig) 1116.
Phenylkresylbromessigsäurelakton, Krystallform (Pond u. Shoffstall) 1015.
Phenylmerkaptan, Phosphorylierung (Autenrieth u. Hildebrand) 432.
Phenylmesityljodiniumhydroxyd (Willgerodt) u. Roggatz) 51.
Phenylmethyläthoxytriazol (Wheeler und Johnson) 854.
Phenylmethylallylbenzylammoniumhydroxyd (Wedekind) 555.
Phenylmethylbrompyrazol (Michaëlis und Behn) 975.
Phenylmethylbutanonsäure (Klobb) 172.
Phenylmethylchlorpyrazol (Michaëlis und Behn) 975; (Michaëlis u. Bindewald) 1116.
Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Phenylmethylcyklomethylentriazan (Voswinkel) 1124.
Phenylmethylpiperidine, stereoisomere (Scholtz u. Müller) 1117.
Phenylmethylpyrazol (Michaëlis u. Behn) 977.
Phenylmethylpyrazolon (Sachs) 1224*.
Phenylmonochloracetat (Bakunin) 1277.
Phenylnaphtazoniumchlorid (Fischer und Hepp) 121.
Phenylnitrobenzenylhydroxamsäure (Farbwerke) 459*.
Phenylnitrodimethoxyzimmtsäure (Pschorr u. Sumuleanu) 273; (Pschorr u. Buckow) 275.
Phenylnitroformaldehydrazon (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 434.
Phenylnitroindon (Bakunin) 1276.
Phenylnitrolsäure (Bamberger) 254.
Phenylnitromethan (Bamberger) 253; (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 434.
Phenylnitromethoxyzimmtsäure (Pschorr u. Sumuleanu) 274; (Pschorr und Jaeckel) 274.
Phenylnitrozimmtsäure (Bakunin) 1276.
Phenyloxamid Na-Salz (Wheeler) 191.
Phenyloxyakrylsäure, Umw. in Phenylbrenztraubensäure (Erlenmeyer jr.) 1238.
Phenyloxyhomocampholsäure (Haller und Minguin) 96.
Phenyloxymethoxycarbostyril (Pschorr u. Sumuleanu) 274.
Phenyloxynaphtylbromessigsäurelakton, Krystallform (Simonis) 1017.
Phenylpropiolsäureester, Einw. v. Phenolen (Ruhemann u. Beddow) 630.
Phenylpropiolsäureester, Einw. v. Phenolen (Ruhemann u. Beddow) 764. — Kondensation mit Phenolen (Ruhemann und Beddow) 247.
Phenylpropiolsäurehydrobromid (Schlossberg) 869.
Phenylpurin (Fischer und v. Loeben) 855.
Phenylresorcylessigsäurelakton, Krystallform (Simonis) 1017.
Phenylrosindulin (Fischer u. Hepp) 121.
Phenylschwefelsäure, Best. im Harn nach Tropon (Wendelstadt) 1269.
Phenylsulfonacetanilid (Grothe) 1269.
Phenylsulfonacetmethylanilid (Grothe) 1269.
Phenylsulfonacettoluidid (Grothe) 1269.
Phenylsulfonacetxylidid (Grothe) 1269.
Phenylsulfonessigsäure, Einw. v. Brom (Ramberg) 726.
Phenylsulfonpropionsäure, Einw. v. Brom (Ramberg) 726.
Phenyltartramat (Tingle) 563.
Phenylthiocarbamidimidoäthylbenzoat (Wheeler u. Sanders) 530.
Phenylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat (Wheeler u. Sanders) 530.
Phenylthiocarbamidimidomethylbenzoat (Wheeler u. Sanders) 530.
Phenylthiocarbazinsäureester (Wheeler u. Barnes) 583.
Phenylthioharnstoffsalicylsäure (Zahn) 441.
Phenylthiohydantoin (Frerichs u. Beckurts) 1270.
Phenylthionin (Schaposchnikow) 841.
Phenylthiosulfonacetessigester (Troeger u. Ewers) 178.
Phenyltolylsulfhydantoin (v. Walther und Stenz) 430.
Phenyltolylthioharnstoff (v. Walther und Stenz) 430.
Phenyltolylthiosemicarbazid (v. Walther u. Stenz) 430.
Phenyltriazolonpropionsäure (Bailey und Acree) 107.
Phenyltrichlorpurin (Fischer u. v. Loeben) 855.
Phenylureïdobuttersäure (Mouneyrat) 857.
Phenylureïdozimmtsäure (Fischer u. Mouneyrat) 845; (Mouneyrat) 857.
Phenylureïdoisobutylessigsäure (Fischer) 844.
Phenylxylyläthan (Kraemer und Spilker) 864.
Philothion (de Ray-Pailhade) 729.
Phloracetophenontrimethylester (Czajkowski etc.) 336.
Phloramin, Triacetylderivv., (Friedl) 565.
Phloretinsäure (Bougault) 328. 1017.

Digitized by Google

Phloridzin, Wrkg. auf d. Nieren (v. Kóssa) 1126.
Phloroglucin, Reinigung (Fraps) 858; (Vongerichten) 1112.
Phoroglucinaldehyd (Ziegler) 996*.
Phloroglucine, Alkyläther (Herzig und Aigner) 475. — Halogenderivv. (Herzig u. Pollak) 565. — homologe, Bromderivv. (Rohm) 565.
Phloroglucinmonomethyläther (Perkin und Horsfall) 1211.
Phloroglucintrialloxan (Böhringer u. Söhne) 1092.
Phonographencylinder, Zus. (Streiff) 1041.
Phonographenmasse (The American etc.) 231*.
Phonolith, Aufschliefsen (Schroeder, Fernandez- Krug u. Hampe) 1084*.
Phosgen, neue Rk. (Kühn) 1118.
Phosphate (Schucht) 138. — Alkalicalcium-, citratlösliche (Hafslacher) 229*. — alkal. Erden (Barthe) 86. — Aufschliefsen (Schroeder, Fernades-Krug u. Hampe) 1094*. — Best. von Al_2O_3 und Fe_2O_3 (Veitch) 145. — infizierte (Borntträger) 288.
Phosphor, arsenfreier, Darst. (Noelting u. Feuerstein) 938. — Best. im Stahl (Ibbotson und Brearley) 643; in der Thomasschlacke (Papež) 1218. — Einw. von fl. NH_3 (Hugot) 895. — Gewinnung aus Phosphaten (Electric Reduction Co.) 792*. — niedere Oxyde (Besson) 363. — Umwandlung in Antimon (Fittica) 1256; in Arsen (Fittica) 13. 363. — vermeintliche Umwandlung in Arsen (Winkler) 85; (Christomanos) 1145; (Fittica; Gyzander) 1146.
Phosphoreisen, Darst. aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken (Wiecsorek) 606*.
Phosphoreszenz anorgan. chem. Präparate (Goldstein) 756.
Phosphorige Säure, mafsanalytische Best. (Kühling) 1132.
Phosphorkupfer, Analyse (Borntträger) 690.
Phosphoroxychlorid, Darst. (Bakunin) 1277.
Phosphoroxychloridaluminiumbromid (Kohler) 1261.
Phosphorpentabromid (Kastle u. Beatty) 159.
Phosphorpentoxyd, Phosphoreszenz (Ebert u. Hoffmann) 364.
Phosphorsäure, Best. (Pellet) 444. — in Ggw. gesättigter Lsgg. von Calciumdicarbonat (Schloesing) 523. — Löslichkeit im Hochmoorboden (Minssen u. Tacke) 642. — als Phosphomolybdänsäureanhydrid, Best. (Sherman u. Hyde) 1035.
Phosphorsäureanhydrid (Goldschmidt) 228*.
Phosphorsäureester (Cavalier u. Prost) 762.
Phosphorvergiftungen, Leber- u. Blutveränderungen (Jacoby) 683.
Phosphorwasserstoff, Darst. (Matignon) 19.
Phosphorchinin (Ver. Chininfab. Zimmer u. Co.) 1189*.
Phosphorylierung (Autenrieth u. Rudolph) 481.
Phosphorzündhölzer, Industrie (Ephraim) 1042.
Phosphorsalz, Zers. durch Erhitzen (v. Knorre) 519.
Photographien auf Holz (Valenta) 224. — Kolorierung (Lortzing) 506*.
Photographische Betriebe, Störungen durch verunreinigte Luft (Kohlmann) 924. — Bilder mit beizenziehenden Farbstoffen (Dommer) 1048*; Darstellung mittels diazotierter o-Amidosalicylsäure (Schoen) 605*; mit Metallglanz (Sternitzki) 605*. — Emulsion, selbsttonende (Raethel) 507. — Entwickelung, Theorie (Precht) 617. — Platten, Darst., welche gg. Überexposition unempfindlich sind (Mercier) 605*; Einw. v. Uran u. Thorium (Afanassiew) 415; Reifen (de Bruyn) 889. — Silberbilder, Verstärkung (Aktienges. für Anilinfab.) 506*. 507*.
Phtalaldehyd (Thiele u. Winter) 377.
Phtalaldehydtetracetat (Thiele u. Winter) 376.
Phtalazon (Fränkel) 1113.
Phtalazoncarbonsäure (Fränkel) 1112.
Phtaliddicarbonsäure, Synthese (Doebner) 177.
Phtalidtricarbonsäure, Synthese (Doebner) 177.
Phtalimidin, Na-Salz (Wheeler) 191.
Phtaliminoketone, Umlagerung (Gabriel u. Colman) 902.
Phtalmonopersäure (Baeyer u. Villiger) 940.
Phtaloylphtalsäure (Limpricht) 570.
Phtaloyltoluylbenzoësäure (Limpricht) 571.
Phtalsäure (Bakunin) 1277.
Phtalsäuregruppe, Esterbildung (Graebe) 439.
Phtalyldibenzoylenpyron (Liebermann und Flatow) 907.
Physostigmin als Gegengift des Curare (Pal) 1031.
Piceapimarinsäure (Tschirch u. Brüning) 1270.
Piceapimarolsäure (Tschirch u. Brüning) 1270.
Piceapimarsäure (Tschirch u. Brüning) 1270.
Pikolinchlorcarbonyl (Chem. Fab. v. Heyden) 460*.
Pikrotitanit (Whitaker) 351.
Pikrylchlorid (Jackson u. Gazzolo) 52.
Pikrylphenyläthylidenoxycyklotriazan (Voswinckel) 1124.
Pikrylphenylphenylendiamin (Kehrmann u. Kramer) 1246.
Pilocarpin (Jowett) 113; (Pinner u. Kohlhammer) 113. 876. — Konst. (Jowett) 482. 1122.
Pilocarpoësäure (Pinner u. Kohlhammer) 876.
Piluvinsäure (Pinner u. Kohlhammer) 876.

Digitized by Google

Pilze, technische (Wehmer) 55.
Pimarinsäure (Tschirch u. Brüning) 1271.
Pimarsäure (Tschirch u. Brüning) 1271.
Pimelinsäure (Perdrix) 666.
Pinakon, Darst. aus Aceton (Merck) 795*.
Pinen (Tschugaeff) 1240.
Pineol (Genvresse) 881.
Pinna, organ. Substanzen der Schalen (Wetzel) 129.
Pinocampholensäure (Tiemann u. Kerschbaum) 968.
Pinodihydrocampholenlakton (Tiemann u. Kerschbaum) 968.
Pinolsäure (Tiemann u. Kerschbaum) 968.
Pinonsäure (Tiemann u. Kerschbaum) 968.
Pinus abies L., äth. Öl (Klason) 860.
Piperidin (Erlenmeyer jr.) 441. — Einw. v. Bromacetophenon (Van Ark) 582.
Piperidinderivate (Hildebrandt) 202.
Piperidoacetophenon (Van Ark) 582.
Piperidodiacetophenonbromid (Van Ark) 583.
Piperidoacetophenonmethylhydroxyd (Van Ark) 583.
Piperididoacetophenonmethyljodid (Van Ark) 582.
Piperidon (Wallach) 632.
Piperin (Teyxeira u. Ferruccio) 736.
Piperylenchlorstickstoff (Willstätter u. Iglauer) 116.
Pipette mit Ventil (Reinhardt) 1049.
Plasmon (Aufrecht) 277.
Platin, Gewichtsverlust beim Erhitzen (Hall) 717. — innige Verbb. mit Nichtmetallen (Heräus) 152*. — Verbb. mit Hydroxylamin (Uhlenhut) 12.
Platinbasen, Konst. (Jörgensen) 166.
Platinchlorid, Zers. durch Kohle (de Coninck) 92.
Platinkohlenstoffverbindungen (Prandtl u. Hofmann) 1196.
Platinrohr, Leitfähigkeit (Streintz) 553.
Platintetrabromid (Miolati u. Belucci) 810.
Platodiamminplatosemiallylalkolchlorid (Biilmann) 425.
Platodiamminplatosemiäthylenchlorid (Jörgensen) 166.
Platosemiäthylensalze (Jörgensen) 166.
Platosemiamminsalze (Jörgensen) 166.
Plenulae Blandii 1130.
Pneumobacillns (Grimbert u. Legros) 58.
Polarisation, Beziehungen zur Stromdichte in festen u. geschmolzenen Salzen (Gockel) 804.
Polarisationsebene, Drehung in Lsgg. (Forchheimer) 306.
Polierrot (Munkert) 145.
Polonium, radioaktives (Giesel) 77.
Polyazofarbstoffe, Darst. mit Amidonaphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 703*. — aus Resorcin, Darst. (Kalle & Co.) 299*. — aus Toluylendiaminsulfosäure (Oehler) 297*. — substantive, braune, Darstellung (Chemische Fabrik vorm. Sandoz) 997*.
Polyhaloidverbindungen, anormales Verh. zu alkoholischer Kalilauge (Kondakow) 1061.
Pomeranzenessenz (Wender u. Gregor) 447.
Pomeranzenöl (Schimmel & Co.) 969.
Porphyr, Aufschliefsen (Schröder, Fernandez-Krug u. Hampe) 1094*.
Portlandcement, Einw. von Pferdejauche (Gary) 1039. — Herst. (Dame) 507*.
Potentiale, absolute, d. Metalle (Ostwald) 1171. — der Elektroden (Wilsmore) 1170. — von Kupferelektroden (Immerwahr) 410. 706.
Pottasche, Gewinnung aus d. Waschlaugen d. Wollwäschereien (Smith & Sons u. Leach) 752*.
Prasem v. Laser (Termier) 817.
Praseodym, Carbid (Moissan) 1059.
Prehnit (Lacroix) 853. — Einw. v. AmCl (Clarke u. Steiger) 187.
Prehnitsäure (Doebner) 178.
Preifselbeeren (Beythien) 986.
Probenehmer für Fll. (Metzger) 1051.
Probestecher für feste Substanzen (Metzger) 1051.
Propan (Wolkow u. Menschutkin) 42.
Propanreihe, Halogenverbb. (Mouneyrat) 720.
Propionaldehyd (Bevad) 945.
Propionsäure (Perdrix) 666.
Propionylleukomethylenblau (Cohn) 117. 888*.
Propionylphenylcarbaminsäureäthylester (Kunckell) 962.
Propionylphenylharnstoff (Kunckell) 962.
Propionylsemicarbazinopropionsäure (Bailey u. Acree) 108.
Propiophenondicarbonsäure (Limpricht) 571.
Propylaldehyd (Bevad) 725.
Propylamin (Bevad) 725.
Propylbromid (Gustavson) 1267.
Propylenbromid (Gustavson) 465. 1267.
Propylendihydroisoindylthioharnstoff (Fränkel) 1113.
Propylenglykolmerkurisalze (Hofmann u. Sand) 942.
Propylisocyanid (Wade) 366.
Propylisopropylanilin (v. Braun) 950.
Propylphenylcyanamid (v. Braun) 45.
Propylphosphorsäureester (Cavalier u. Prost) 762.
Propylsekundäramylamin (Bevad) 946.
Propylsekundäramylhydroxylamin (Bevad) 945.
Propylsekundärhexylamin (Bevad) 946.
Propylsekundärhexylhydroxylamin (Bevad) 946.
Propyltertiärhexylhydroxylamin (Bevad) 946.
Prostatasekret d. Igels (Camus u. Gley) 685.
Protargolflecke, Entfernung (Zernik) 280.

Digitized by Google

Protease von Aspergillus niger (Malfitano) 391.
Proteose (Osborne u. Campbell) 588.
Protein (Osborne u. Campbell 589.
Proteïnfällungsmittel (Scherning) 1132.
Proteïnstoffe (Habermann u. Ehrenfeld) 915.
Protoalbumose d. Caseïns, Nährwert (Blum) 735.
Protokatechusäure (Vongerichten) 870. — acidimetrische Best. (Imbert) 1215.
Protopin (Schlotterbeck) 876; (Murrill und Schlotterbeck) 887.
Prussiammoniaknatrium (Hofmann) 558.
Prussiaquonatrium (Hofmann) 558.
Prussinitritnatrium (Hofmann) 558.
Prussinitrosowasserstoff (Hofmann) 558.
Prussoammoniaknatrium (Hofmann) 558.
Prussoaquonatrium (Hofmann) 558.
Prussonitritnatrium (Hofmann) 558.
Prussosulfitnatrium (Hofmann) 558.
Pseudobutylendibromür, Derivate (Wislicenus u. Schmidt) 1257.
Pseudocumenoxylpropionacetal (Stoermer) 1076.
Pseudocumol (Kraemer u. Spilker) 864.
Pseudocumoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 473. 954.
Pseudocumoldiazoniumchlorid (Engler und Hantzsch) 470.
Pseudocumoldiazoniumjodid (Hantzsch und Blagden) 956.
Pseudocumoldiazoniumsulfat (Hantzsch) 955.
Pseudoharnstoffe, cyklische, Darst. aus Allylharnatoffen (Stieglitz u. Kee) 41.
Pseudomeriefälle (Rabe) 1232.
Pseudomorphosen aus Brasilien (Döll) 737.
Pseudonitril (Bevad) 944.
Pseudonitrolsynthese (Bamberger) 254.
Pseudostrophantidin (Feist) 586.
Pseudostrophantin (Feist) 586.
Puddelschlacken, Best. des Eisens (Blum) 145.
Pulegon (Markownikoff) 815.
Pulver, rauchloses (Aspinwall) 226.
Purinbasen, Nachw. im Blut (His d. J. u. Hagen) 917. — quant. Reaktion (Jolles) 431. 667.
Purinderivate, diuretische Wrkg. (Ach) 688.
Purinkörper, Stellung im menschlichen Stoffwechsel (Burian u. Schur) 133. — Stellung im Stoffwechsel (Schöndorff) 345.
Purpurin (Liebermann u. Rüber) 103.
Puzzolane, künstl. (Rebuffat) 824. — natürl. u. künstl. (Georgis u. Alvisi) 216.
Puzzolanmörtel, Einw. v. Meerwasser (Rebuffat) 824.
Pyrazolinreaktion (Silberstein) 654*.
Pyrazolonabkömmlinge, Darst. chlorhaltiger Derrivv. (Farbenfabriken) 930*.
Pyridin, Chlorderivv. (Sell u. Dootson) 110. 482. — Einw. v. Bromacetophenon (Van Ark) 581; v. SO_2 u. H_2S (André) 267. 680. — Pentachlorochromisaures (Pfeiffer) 421.
Pyridinacetophenonbromid (Van Ark) 581.
Pyridinacetophenonchlorid (Van Ark) 581.
Pyridinaminobernsteinsäure (Lutz) 1011.
Pyridincarbonyl (Chem. Fabr. v. Heyden) 460*.
Pyridindicarbonsäure (Ternájgó) 482.
Pyridinphenacylbromid (Van Ark) 581.
Pyridinsulfonsäure (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Pyridinreihe (Marckwald, Klemm u. Trabert) 110.
Pyridistartronsäure (Pinner u. Kohlhammer) 876.
Pyridintetrathionat (André) 268.
Pyridintrithionat (André) 268. 680.
Pyridone, Konst. (Decker) 1081.
Pyridyldisulfid (Marckwald, Klemm und Trabert) 111.
Pyridylthioglykolsäure (Markwald, Klemm Trabert) 111.
Pyridinderivate, Darst. (Traube) 1168*.
Pyrocinchonsäureanhydrid (Molinari) 386.
Pyrogallol (Böhringer u. Söhne) 795*. — Halogensubstitutionsprodd. (Chem. Fabr. auf Aktien) 605*. — Wismutverbindung (Richard) 629.
Pyrogallolaldehyd (Ziegler) 996*.
Pyrogallolaldoxim (Ziegler) 996*.
Pyrogallolcarbonsäure (Massol) 569.
Pyrogallolmonomethyläther (Hoffmann-La Roche & Co.) 459*.
Pyrogallolsulfonsäuren (Delage) 674.
Pyroncarbonsäure (Lapworth) 174.
Pyrongruppe (Tortorici) 635.
Pyroguajacin (Bamberger und Vischner) 635.
Pyromekonsäure, Konst. (Peratoner u. Leonardi) 384.
Pyromorphit (Pelloux) 543.
Pyrongruppe, Unterss. (Peratoner u. Leonardi) 384. 385.
Pyrophyllit (Weibull) 352. — nach Cyanit (Döll) 737.
Pyrosulfurylchlorid (Ditte) 423.
Pyroweinsäure (Markonikoff) 315. — Elektrolyse (Petersen) 172.
Pyroxen Latiums (Zambonini) 739; (Pelikan) 494.
Pyrrhotin, Best. in Pyriten (Carpenter) 1036.
Pyrrodiazoldicarbonsäure (Zincke, Stoffel u. Petermann) 382.
Pyrrolcarbonsäure (Piccinini u. Salmoni) 266.
Pyrrolhydrazon (Piccinini u. Salmoni) 266.
Pyrrolidone aus Succinimiden (Tafel und Stern) 426.
Pyrroylazid (Piccinini u. Salmoni) 267.
Pyrrylurethan (Piccinini u. Salmoni) 266.

Digitized by Google

Quadriurate (Tunnicliffe u. Rosenheim) 626.
Quebrachoextrakt (Pozzo) 458*.
Quecksilber, Best. im Harn (Werder) 690; (Malkes) 990. — Chlorosulfid (Bodroux) 166. — Derivate (Berthelot) 87. — Eigenschaften (Le Bon) 1146. — gediegen (Sjögren) 352. — Nachweis im Harn (Jolles) 66. 288. — Reinigung (Hulett) 87. — Titrieren (Norton jr.) 399. — titrimetrische Best. durch Natriumthiosulfat (Norton jr.) 544. — Trennung u. Best. als Merkurooxalat (Peters) 544; als Oxalat (Peters) 147.
Quecksilberchlorid, Einw. v. Natriumhyposulfit (Archetti) 1148. — Reduktion durch Oxalsäure (Kastle u. Beatty) 662.
Quecksilberchlorosulfid (Bodroux) 24.
Quecksilberjodid, Darst. (Bodroux) 166. — direkte Darst. (Bodroux) 422.
Quecksilberjodür, Darst. (Bodroux) 166. — direkte Darst. (Bodroux) 422.
Quecksilberoxyd, vermeintliche Identität (Cohen) 365; Isomerie d. roten u. gelben (Ostwald) 622.
Quecksilberpräparate mit feinst verteiltem Hg (Blomquist) 507*.
Quecksilberpumpe, neue (Berlemont und Jouard) 513.
Quecksilbertropfen, Bewegung (Bernstein) 157.
Quellungserscheinungen (Rodewald) 180.
Quercitrin, Zuckerbestandteile (Votoček u. Frič) 1180.

Racemische Salze mit fünfwert. Stickstoff (Kipping) 477.
Racemismus (Bradbury) 8.
Rachitische Kinder, Vork. von eigentümlichen Krystallen in d. Knochen (Stölzner u. Salge) 346.
Radikale, organ., negative Natur (Opolski) 476.
Radium, Spektrum (Demarçay) 524. — Verh. bei tiefer Temperatur (Behrendsen) 85.
Radix Naregamiae (Hanke) 1129.
Ragosindestillationsverf. (Stransky u. Gurwitsch) 221. 222.
Ransätit (Weibull) 352.
Rauchgasanalysator (Krell) 142.
Rauchquarz, färbendes Medium (Koenigsberger) 986.
Reagens, Caro'sches (Bamberger) 400.
Reaktion, Breinl'sche (Vandevelde) 783. — Ehrlich'sche Diazo-(Carcano) 288. — Friedel-Kraft'sche (Kronberg) 188. — Millon'sche (Lintner) 498; (Vaubel) 1214. — Weimans'sche (Soltsien) 289; Modifizierung (Geuther) 879.
Reaktionen, Beeinflussung durch Magnetismus (de Hemptinne) 805. — Sandmeyer'sche (Hantzsch u. Blagden) 956. — umkehrbare (Miller u. Kenrick) 83.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfl. d. Mediums (Buchböck) 516.
Reaktionsgeschwindigkeiten (Menschutkin) 415.
Realgar, Einw. v. H (Pélabon) 709.
Reduktion, elektrolytische (Tafel) 411; schwer reduzierbarer Substanzen (Tafel) 553.
Reduktionen, elektrolytische (Löb) 848; Reaktionsgeschwindigkeit (Goldschmidt) 1255.
Reduktionsprozesse, elektrolytische (Elbs) 756.
Regenwasser, Gehalt an Chlor (Kinch) 1248.
Registriersystem d. chem. Litteratur (Hill) 617.
Reinigungsmasse, ausgebrauchte, Blaubest. (Nauss) 785.
Resacetophenonäthyläther (Blumstein und v. Kostanecki) 109.
Resene (Tschirch u. Weigel) 861.
Reservekohlehydrate d. Ignatiusbohne u. der Brechnufs (Bourquelot u. Laurent) 484. 1025.
Reservekohlenwasserstoffe von Lupine und Foenum graecum (Bourquelot u. Hérissey) 200.
Resorcin (Böhringer u. Söhne) 795*. — Einw. von Äthylidenchlorid (Fosse und Ettlinger) 248. — Essigsäurederivate (Carter u. Lawrence) 328.
Resorcindiäthylrhodolmethyläthermethylester (Farbwerke) 1191*.
Resorcindialloxan (Böhringer u. Söhne) 1092*.
Resorcindimethylrhodolmethyläthermethylester (Farbwerke) 1191*.
Resorcinobioxybuttersäure, Ester (Bischoff) 199.
Resorcinobioxypropionsäure, Ester (Bischoff) 198.
Resorcinobioxyvaleriansäure, Ester (Bischoff) 199.
Resorcylaldehyd (Ziegler) 996*.
Resorcylaldoxim (Ziegler) 995*.
Rhabarber, Glucosid (Aweng) 766.
Rhamnazin (Perkin u. Allison) 1243.
Rhamnetin (Perkin u. Allison) 1243.
Rhamnochrysin (Tschirch u. Polacco) 874.
Rhamnocitrin (Tschirch u. Polacco) 873.
Rhamnoemodin (Tschirch u. Polacco) 874.
Rhamnolutin (Tschirch u. Polacco) 873.
Rhamnonigrin (Tschirch u. Polacco) 874.
Rhamnose (Votoček u. Frič) 1180.
Rhamnus cathartica, Früchte (Tschirch u. Polacco) 873.
Rhodan, Vork. im Nasensekret (Muck) 1157.
Rhodanacetanilid (Grothe) 1270.
Rhodanacetmethylanilid (Frerichs und Beckurts) 1270; (Grothe) 1270.
Rhodanacetphenetidid (Grothe) 1270.

Digitized by Google

Rhodanacettoluidid (Frerichs u. Beckurts) 1270; (Grothe) 1270.
Rhodanacetxylidid (Grothe) 1270.
Rhodanacetylharnstoff (Frerichs und Beckurts) 182.
Rhodanacetyläthylurethan (Frerichs und Beckurts) 182.
Rhodanessigsäuren (Frerichs u. Beckurts) 182.
Rhodanoxykobaltiake (Mascetti) 165.
Rhodanverbb., phys. Wirkung (Treupel u. Edinger) 347.
Rhodine (Farbwerke) 1251*.
Rhodinester (Farbwerke) 1251*.
Rhodinol (Bouveault) 95.
Rhodium, Verh. in Edelmetalllegierungen (Rössler) 717.
Rhodole, Überführung in seifeechte Farbstoffe (Farbwerke) 1191*.
Ricinolsäure, Einwrkg. von HBr (Kasanski) 37.
Riechstoff, Darst. (E. u. H. Erdmann) 461*.
Riechstoffe (Erdmann; Walbaum) 766; (Erdmann) 1022.
Robol 1183.
Roborin 1130. 1131.
Röthel nach Aktinolith (Döll) 787.
Roggen als Kraftfuttermehl (v. Knieriem) 394.
Roheisen, Best. des Mn (Mignot) 65.
Rohkakao (Filsinger) 394.
Rohrzucker, Inversion in pharmazeutischen Präparaten (Woltersdorf u. Richtmann) 589. — Verbreitung in den Pflanzen (Anderssen) 125.
Rohseide, Entbasten (Badische) 296*.
Rohzucker, Veränderungen beim Lagern (Koydl) 600.
Rosanilinbase, gefärbte (v. Georgievics) 264. 481.
Rosanilinbasen, gefärbte (Weil) 1275.
Rosen (Walbaum) 333.
Rosenblüten, Vork. v. Phenyläthylalkohol (Walbaum) 860.
Rosenöl, deutsches (Walbaum u. Stephan) 860; Auffinden eines arom. A (v. Soden u. Rojahn) 263. — Vork. v. Phenyläthylalkohol (v. Soden u. Rojahn) 1240.
Rosindenchlorid (Fischer u. Hepp) 120.
Rosindulin, Beziehungen zwischen Konst. u. Farbe d. Isomeren (Kehrmann) 813. — 10. u. 11. Isomeres (Kehrmann und Wolff) 123.
Rosinduline (Fischer u. Hepp) 118.
Rostflecken, Unterscheidung v. Blutflecken (Vitali) 1189.
Roßkastanie, Nahrungsmittel aus d. Samen (Flügge) 1096*.
Roteisen nach Pyrit (Döll) 787.
Rotweine, Nachw. eines Rotfarbstoffes) (Truchon) 691.
Rubeanwasserstoff, phenylierter (Geigy & Co.) 928*.
Rubidiumtitanalaun, Krystallform (Bartalini) 810.
Rubidiumzink, selensaures, Krystallform (Tutton) 707.
Rubin (Rinne) 207.
Rübe, rote, Farbstoff (Formanek) 1279.
Rübenmelassen (Kellner etc.) 218.
Rübensaft, Saturation mit Kohlensäure u. schwefliger Säure (Halpans) 1192*.
Rübensamenzucht (Strohmer, Briem und Stift) 354.
Rübenzuckerfabriken, Anw. d. überhitzten Dampfes (Claassen) 1040.
Rückflußkühler, neuer (Peters u. Rost) 410.
Rührer mit gasdichtem Verschluß (Löb) 801.
Rührstab (Dowzard) 1194.
Ruß, Erzeugung (Thalwitzer) 295*.
Ruthenisalze (Antony u. Luchesi) 663.
Ruthenium, Nitrosoverbb. (Brizard) 1149.
Ruthenosalze (Antony u. Lucchesi) 663.
Ruthensalze (Antony u. Lucchesi) 663.

Saatwicken als Kraftfuttermittel (v. Knieriem) 396.
Sabinea (Semmler) 95.
Sabineaglykol (Semmler) 95.
Sabineaketon (Semmler) 95.
Sabinensäure (Semmler) 95.
Sabinol (Semmler) 93.
Sabinolglycerin (Semmler) 94.
Saccharifizierungsdextrine (Petit) 666.
Saccharin, Best. in Getränken (Delle) 744. — Darst. (Chem. Fabrik vorm. Sandoz) 794*. — Einfluß auf die Verdauung (Berlioz) 132. — Nachw. (Riegler) 880.
Saccharose, Einfl. d. Temperatur auf d. spez. Drehung (Wiechmann) 1151. — Gegw. in der Enzianwurzel (Bourquelot u. Hérissey) 1264.
Sadebaumöl (Schimmel & Co.) 970.
Säuglingsernährung (Kobrak) 1268.
Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (Lawrence) 869.
Säure $C_{11}H_{10}O_4$ (Fichter u. Dreyfus) 38.
Säure $C_{10}H_{18}O_3H_2$ (Tiemann u. Tigges) 1178.
Säure $C_{15}H_{20}O_4$ (Barth) 916.
Säure, Caro'sche, Gemisch v. Permanganat (Baeyer u. Villiger) 940.
Säureamide, Bildungs- u. Festigkeitsverhältnisse (Meyer) 562. — Hydrolyse (Reid) 1271.
Säurefarbstoffe d. Diphenylnaphtylmethanreihe, Darst. (Farbwerke) 609*. — d. o-Tolyldiphenylmethanreihe, blauviolette, Darst. (Farbwerke) 1190*.
Säurehydrazide (Curtius) 900.
Säuren d. Fettreihe, zweibasische, Oxydation (Perdrix) 664. — organ., Hydrazide u. Azide (Curtius) 1062. 1064. 1066. — mit Kohlenstoffsiebenring, Affinitätskonstan-

Digitized by Google

ten (Roth) 415. — gemäfs Patent 112 680 (Helmers) 996*. — systematischer Gang zur Erkennung u. Trennung (Fresenius) 1131. — unsymmetrische zwei- u. mehrbasische, Veresterung (Wegscheider) 1015. 1016. — zwei- u. mehrbasische, Veresterung (Wegscheider u. Lipschitz) 1153.
Safran, Farbstoff (Hilger) 576.
Safranin, Bildungsrkk. (Hardin) 637. — Diazotieren (Kehrmann u. Wolff) 124. — Farbenrk. mit Schwefelsäure (Vaubel) 657.
Safranine (Fischer u. Hepp) 119.
Safrol, Einw. v. Jod u. gelbem Quecksilberoxyd (Bougault) 903.
Sagrada, Glucoside (Aweng) 766.
Sahne, Fettbest. (Eckles) 1165.
Sake, Bereitung (Kozai) 220.
Sakehefe (Kozai) 221.
Salicylacetamidophenol (Cohn) 438.
Salicylaldehyd 1182. — Halogenmethylderivv. (Farbenfabriken) 928*.
Salicylamidophenol (Cohn) 438.
Salicylanilid (Cohn) 437; (Tingle) 564.
Salicylanisidid (Cohn) 437.
Salicylbenzidin (Cohn) 437.
Salicylcarvakrol (Cohn) 438. 613*.
Salicyldiphenylimid (Cohn) 437.
Salicylessigsäure, Darst. (Hofmann Nachf.) 461*.
Salicyleugenol (Cohn) 438. 613*.
Salicylguajakol (Cohn) 438.
Salicylhydrochinon (Cohn) 438. 613*.
Salicylhydroxamsäure (Tingle) 563.
Salicylkresol (Cohn) 438.
Salicylnaphtol (Cohn) 438.
Salicylphenylhydrazid (Cohn) 437.
Salicylresorcin (Cohn) 438.
Salicylsäure (Bakunin) 1277. — Äthylierung (Stieglitz u. Kee) 41. — Nachweis (Langkopf) 147; (Riegler) 880; Fehlerquelle (da Silva) 1164; bei Ggw. v. Citronensäure (Klett) 545; (Conrady; Langkopf; Gerock) 596. 597; in d. Milch (Süss) 545; im Wein, Fehlerquelle (Ferreira da Silva) 645; (Pellet) 1293.
Salicylsäureäthylester, Chlormethylderiv. (Farbenfabriken) 796*.
Salicylsäureazoresorcin (Zahn) 440.
Salicylsäureverbandstoffe (Utz) 1182.
Salicylsalicylamid (Cohn) 613*.
Salidogen (Jakobi) 357.
Saligenin, Kondensationsprod. mit Gerbsäure, Darst. (Sell & Co.) 650*.
Saligenincarbonsäure (Farbenfabriken) 796*.
Salmiakseife, Darst. (Seeber) 1043*.
Salol (Cohn) 437. — Phenoläther (Bakunin) 1277.
Salole, Darst. (Cohn) 612*.
Salophea (Cohn) 438.
Salpeter, Best. d. N (v. Wissell) 144; d. Stickstoffs (Böttcher) 1161 (v. Wissel) 1161.
Salpetersäure, Analyse (Van Gelder) 444. 648. Best. im W. (Kostjamin) 878; Bildung bei Verbrennung v. H (Berthelot) 161; bei Verbrennungen (Berthelot) 11. 988. — Darst. (Glock) 228*.
Salpetersäureester, Zers. durch Alkalien (Berthelot) 891. 1150.
Salpetrige Säure, Nachw. im W. (Mennicke) 444. — Zustand in wss. Lsgg. (Ssaposhnikow) 708.
Salpetrigsäureester, Rk. mit Zinkalkylen (Bevad) 724. 942.
Salz aus d. See Dschuwan-Tübe (Markownikow) 548.
Salzbergschlamm, Ischler (Wiener) 1185.
Salzbildung in alkoholischer Lsg. (Tanatar u. Klimenko) 937.
Salze mit e. gemeinsch. Ion, Löslichkeit (Touren) 4.
Salzgemenge, Analyse (Winkler) 989.
Salzsäure, arsenfreie, Darst. (Hartkortsche Bergw.) 227*. — Best. im Magensaft (Meillère) 65. — Darst. aus Chlor u. Wasserstoff (Pataky) 882*. — reine, als Reagens (l'Hôte) 285.
Salzsoole, Reinigung (v. Glenck, Kornemann & Cie.) 1223*.
Samadera Indic. (Van der Marck) 1124.
Samarerde, unbekannte Elemente darin (Demarçay) 19.
Sammler, elektrische, Aufarbeitung d. verbrauchten wirksamen Masse (Akkumulatoren- u. Elektrizitätswerke-A.-G.) 606*.
Sanatogen (Aufrecht) 277.
Sandbäder, Ersatz durch Asbestluftbäder (Böttcher) 802.
Sandboden, Wrkg. v. gebranntem Kalk u. Mergel (Tacke, Immendorf, Salfeld u. Wolff) 642.
Santalen (v. Soden) 478.
Santalene (Guerbet) 97. 332.
Santalennitropiperidid (Guerbet) 97.
Santalenitrosochlorid (Guerbet) 97.
Santalole (Guerbet) 97. 332.
Santalol (v. Soden) 478; Gewinnung (Heine & Co.) 461*.
Santalon (Müller) 480.
Santalylacetat (v. Soden) 478.
Santelholzöl (Parry) 533; ostindisches, Bestandteile (v. Soden) 478 (Müller) 479; westindisches, Bestandteile (v. Soden u. Rojahn) 1274.
Santennitrosochlorid (Müller) 479.
Santensalze (Müller) 479.
Santonin, Best. (Thaeter) 647.
Santonon (Grassi u. Tormarchio) 763.
Sapolan 281.
Sassaparille, Asche (Griffiths) 638.
Sativinsäure (Henriques u. Hansen) 778.
Sauerstoff, anodische Entwickelung (Förster) 233. — Atomwärme (Meyer) 361. —

Digitized by Google

Best. in Gasgemengen (Chlopin) 495 — Extraktion aus d. Luft (Claude) 660. — Fabrikation (Schaefer) 354; (Kassner) 505. — komprimierter, physiol. Wrkg. u. therapeutische Verwendungen (Mosso) 1026. — in organ. Bindung (Erlenmeyer jr.) 1060. — Rk. mit Kohlenoxyd in Gegenw. von Alkalien (Berthelot) 938. spez. Gew. beim Siedepunkt (Drugman u. Ramsay) 1145. 1227.
Scammoniumharz, Löslichk. in Ä. (Guignes) 279.
Schellacklösungen, Darst. (Pfeiffer) 798*.
Schiefspulver (Per Fredrik etc.) 231*. — aus Nitrocellulose (Okell) 1004*.
Schilddrüse vom Hammel (Suiffet) 486. — physiolog.-chem. Unterss. (Oswald) 639.
Schimmelpilze, Einw. auf Butter (Hanus u. Stocky) 922.
Schinoxydase (Sarthou) 53. 390. 640.
Schlacken, Düngewert (Dafert u. Reitmair) 1183.
Schlauchfilter (Péraud) 882*.
Schlauchverbindungsstück (Braun) 73.
Schmelzpunktsbestimmung (Houben) 409.
Schmelzpunktsbestimmungen mit geringen Substanzmengen (Streatfeild u. Southerden) 753.
Schmieröle; Zers. durch Destillation (Kraemer u. Spilker) 864.
Schoenit als Dünger (Jüfsen und Dorsch) 1045*.
Schokoladenpräparate, milchhaltige (Denayer) 1044*.
Schwefel, Ausscheidung durch den Harn (Petry) 687. — Best. im Stahl (Blount) 287. — kolloidaler (de Bruyn) 889. — Krystallisation aus Schmelzfluís (Brauns) 541. — Molekulargröfse u. Dampfdichte (Bleier u. Kohn) 1054. — Stereochemie (Smiles) 960. 1208. — Viskosität (Malus) 287.
Schwefeldioxyd, Best. (Griffin) 64.
Schwefelfarbstoff, rotbrauner (Farbwerke) 801*.
Schwefelfarbstoffe, fixieren (Soc. anonyme) 1250*. — substantive (Pollak) 1041.
Schwefelperfluorid, Einw. d. elektrischen Effluviums (Berthelot) 937.
Schwefelsäure, Best. in Ggw. von Eisen (Küster u. Thiel) 1290. — Darst. (Sebillot) 227*. — eisenhaltige, Elektrolyse (Elbs) 1225. — freie, Nachw. im Wein (Carpentieri) 1216. — photometrische Best. (Hinds) 144. — Reaktionsvermögen und Konzentration (Vaubel) 657.
Schwefelsäureanhydrid, Darst. (Farbwerke etc.) 227*; (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 792*. 793*.
Schwefelsäuredimethylester, Darst. (Akt.-Ges. f. Anilinfab.) 614*.
Schwefelsäurefabrikation, Tangentialkammersysteme (Meyer) 449.
Schwefelsäuregemische, Überführungszahl (Kendrick) 658.
Schwefelsäuremonohydrindenester (Kraemer u. Spilker) 864.
Schwefelverbindungen, asymmetrische optisch-aktive (Pope u. Peachey) 1196. — flüchtige, in Spiritus Cochleariae, Best. (Cohen) 1132 — optisch-aktive (Pope u. Peachey) 628.
Schwefelwasser v. Tanto (Nebel) 139.
Schweflige Säure, Best. (Kreidl) 780. — Einw. von J und HJ (Berg) 158; Einw. d. Jodide u. d. HJ (Volhard) 807.
Schwefligsäureanhydrid, Verflüssigung (Caubet) 465.
Schwimmer bei Büretten (Kreitling) 754; (Lunge) 755.
Sebacinsäurediazid (Steller) 1065.
Sebacinsäuredihydrazid (Steller) 1065.
Sebacinsäureester (Steller) 1064.
Sebacinsäurehydrazin, sekundäres (Steller) 1065.
Seide, Ersatz (Dreaper u. Tompkins) 1043*. — gefärbte, Best. d. ursprünglichen Titers (Gianoli u. Zappa) 545. — künstliche (Hassack) 857; Fabrikation (Bronnert) 749; (Hassack) 226.
Seidenfarbstoff, neuer, Darstellung (Fabinyi) 802*.
Seife, gelatinartige (Stockhausen) 1220*.
Seifen, Best. d. Alkalis (Henriques und Mayer) 593; v. freiem Alkali (Divine) 1088. — für d. Papierleimung (Röhr u. Haupt) 1144*.
Seifenspiritus in fester Form 281.
Sekrete (Tschirch u. Weigel) 533. 862; (Tschirch u. Brüning) 970. 1270.
Sekundärheptylamin (Bevad) 945.
Selbsterhitzung (Duhem) 518.
Selen, allotrope Formen (Saunders) 807. — Einw. v. fl. NH_3 (Hugot) 836. — isomorph mit Tellur (Norris u. Mommers) 158. — Trennung von Tellur (Keller) 143. Selenate der Reihe $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Tutton) 707. 889.
Selencyanverbb. (Muthmann u. Schroeder) 181.
Semicarbazinopropiansäure (Bailey und Acree) 105.
Seminase (Goret) 386.
Senföl aus Rapskuchen, Entwickelung und schädliche Wrkg. (Sjollema) 592. —
Senfölessigsäure (Mitchell) 584.
Senna (Tschirch u. Hiepe) 871. — Werkbest. (Tschirch u. Hiepe) 873.
Sennachrysophansäure (Tschirch u. Hiepe) 872.
Sennaisoemodin (Tschirch u. Hiepe) 872.
Sennanigrin (Tschirch u. Hiepe) 871.
Sennarhamnetin (Tschirch u. Hiepe) 871.
Sensibilisierung v. Papier (Schüpphaus) 223.
Serine (Guérin) 1278.

Digitized by Google

Sesamöl (Uts) 293. — Nachw. (Vandevelde) 783. — Reinigung (Seidel) 893.
Sicherheitspipette (Reinhard) 1049.
Sicherheitssprengstoffe aus Ammoniaksalpeter u. Harz, Darst. (Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G.) 608*.
Sidonal 1130.
Siegellack, Darst. (Prufse) 1046*.
Silber, Best. in Kupferbarren (Van Liew) 992; in Pyriten (Buddéus) 1163. — gediegen (Sjögren) 352. — kolloidales (de Bruyn) 888. — metallisches, Darst. aus Halogensilber (Escales) 1095*; Einw. v. Chlor (v. Cordier) 1006. — Peroxysulfat u. Peroxyacetat (Mulder) 888. — Schütteln mit HJ (Daneel) 5. — unterschwefligsaure u. schwefligsaure Alkalidoppelsalze (Rosenheim u. Steinhäuser) 713. — volumetrische Best. (Andrews) 879.
Silberamalgam (Weibüll) 852.
Silberbromplatinat (Miolati u. Bellucci) 810.
Silberhalogenüren, Doppelverbindungen mit Ammoniumthiosulfat (Rosenheim und Steinhäuser) 715.
Silberkeimwirkung (Precht und Strecker) 617.
Silberphosphatkollodionpapier (Valenta) 224.
Silbersalze, komplexe (Hellwig) 715.
Silbersuperoxyd, elektrolytisches (Sulc) 422.
Silicium, krystallisiertes, Darst. (Scheid) 551*.
Siliciummetall, Analyse u. Reinheit (Neumann) 1057.
Si-Stoffzusatz, Einfl. auf d. Abbinden von Portlandcement (Burcharts) 1039.
Siliciumverbb. (Reynolds) 193. 474. — neue, (Bradley) 890.
Silicoacetylen (Bradley) 890.
Silicodiphenyldiimid (Reynolds) 475.
Silicotriphenylguanidin (Reynolds) 193. 475.
Silicodiphenylimidoguanidin (Reynolds) 193.
Silicovanadinmolybdate (Friedheim und Castendyck) 90.
Silikate, Aufschliefsen (Besemfelder) 65.
Simurabaceen (van der Marck) 1124.
Sirupe, Brixbest. (Pekelharing) 924.
Skapolithfels v. Alaska (Spurr) 1185.
Skatol aus Zibeth (Walbaum) 333.
Skolezit, Einw. v. AmCl (Clarke u. Steiger) 137.
Sorbinöl (Doebner) 426.
Sorbinsäure, Synthese (Doebner) 426.
Sorbose, inaktive (Adriani) 846.
Soson (Aufrecht) 277.
Spaltpilzgärung (Emmerling) 1030.
Spargel, Gewinnung des Aromas (Kleine) 1003*.
Speiseöl, Raffination (Seidel) 893.
Speisewasser, Prüfung auf Zuckergehalt (Kreidl) 779.
Spektrallampen (Beckmann) 801.
Spermakrystalle (Lewy) 1158.
Spermatoxin (Metalnikoff) 1031.
Spezialitäten, pharmazeutische 1130. 1131.
Spiritus Cochleariae (Cohen) 1139.
Sprengstoffe, Kohlenstoffträger (Beneké) 282*. — relative Beständigkeit (Berthelot) 891.
Spüljauche, Klärung (Schmidtmann, Proskauer u. Stooff) 204.
Stabilitätszentren (Martin) 807.
Stärke, Aufschliefsung (Bellmas) 613*. — Gewinnung (Baumert) 697; aus den Früchten der Rofskastanie (Grofs und Remington) 1048*.
Stärkekörner, natürl. u. künstl. (Radewald u. Kattein) 180.
Stärkezucker, Nachw. im Wein (Delle) 744.
Stahl, Best. des C (Sargent) 144; des Kohlenstoffs (Auchy) 397; von C u. S (Blount) 287; des Mn (Mignot) 65; des Phosphors (Ibbotson u. Brearley) 643. — Kohlenstoffbest. (Göckel) 1036. — Konst. (Carnot u. Goutal) 505. — Krystallisation (Parry) 525. — vom Standpunkte der Phasenlehre (Roozeboom) 706.
Stalldüngerstickstoff, Konservierung (Rogóyski) 776.
Stallmistwirkung (Pfeiffer u. Lemmermann) 1085.
Stafsfurter Salzlager, Bildung (van't Hoff u. Armstrong) 210.
Steenstruppin (Moberg) 208.
Steinkohlenbriketts, Unters. (Le Roy) 1298.
Sterilisierapparat für Fl. (Wendel) 1044*.
Stickstoff, Absorption (Braun) 82. — Best. (Baucher) 1161; nach Kjeldahl (Vogtherr) 781; im Salpeter (v. Wissell) 144. 212. 1161; (Böttger) 1161. — in organ. Bindung (Erlenmeyer jr.) 1060. — fünfwertiger, Stereochemie (Wedekind) 555. — der Proteïnverbb., Best. in Pflanzenstoffen (Fraps u. Bizzell) 1290. — spez. Gew. beim Siedepunkt (Drugman und Ramsay) 1145. 1227. — Stereochemie (Simon) 1150.
Stickstoffatom, fünfwertiges (Vaubel) 159
Stickstoffbestimmung, Dest. v. Ammoniak (Benedict) 143.
Stickstoffchloride (Chattaway u. Orton) 44. — u. -bromide, vom Nitroacetanilidderiv. (Chattaway, Orton und Evans) 1236. — vom Chloracetanilid (Chattaway, Norton u. Hurtley) 191. — die sich vom Chloracetanilid ableiten (Chattaway, Orton u. Hurtley) 469.
Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel (Bruni u. Berti) 80. 757.
Stickstoffhaloide, o-substituierte (Chattaway u. Orton) 469.
Stickstoffjodid, Bildg. u. Konst. (Chattaway u. Orton) 1056. — Darst. u. Eigenschaften (Chattaway u. Orton) 10. — Einw. alkal. Hydroxyde H_2O u. H_2O_2 (Chattaway u. Orton) 1055; von Licht (Chattaway u.

Digitized by Google

Orton) 621; reduzierender Agenzien (Chattaway u. Orton) 10; von Säuren (Chattaway und Orton) 1056. — Zus. (Chattaway) 620.
Stickstoffmetalle, krystallograph. Unters. (Rosenbusch) 806.
Stickstoffwasserstoff (Curtius u. Darapsky) 15.
Stickstoffwasserstoffsäure, Elektrolyse (Peratoner u. Oddo) 660.
Stilben (Bruni u. Gorni) 757; (Wohl u. Oesterlin) 896.
Stillingia sebifera (Tortelli u. Ruggeri) 1295.
Stoffwechsel d. Pferdes (Pfeiffer) 133. — Einfl. d. W. u. d. Kochsalzes (Gruber) 689.
Strontium, Nachweis (Dumesnil) 145. — in den Pflanzen (Suzuki) 126. — Silicide (Bradley) 890. — Trennung (Küster) 544.
Strontiumaluminat (Allen u. Rogers) 1059.
Strontiumformiat, Krystallf. (Alexatt) 26.
Strophantidin (Feist) 535.
Strophantidinsäurelakton (Feist) 537.
Strophantin (Feist) 535. — Spaltzucker (Feist) 537.
Strophantobiosenmethyläther (Feist) 537.
Strophantsäure (Feist) 537.
Strophantusglucoside (Feist) 535.
Strychnin, Best. (Farr u. Wright) 545. — Derivv. (Trowbridge) 269. — Krystallform (Täuber) 758. — physiol. Wirkungen (Verworn) 488.
Strychninwirkung, Einfl. der Sauerstoffatmung (Osterwald) 688.
Strychnos nux vomica, Albumin (Bourquelot u. Laurent) 125.
Styrol, Einw. von Jod u. gelbem Quecksilberoxyd (Bougault) 903.
Suberon (Wallach) 634.
Suberonisoxim (Wallach) 634.
Suberonsäure (Perdrix) 666.
Sublimat, Einw. v. Natriumhyposulfit auf korrosives (Archetti) 1148. — Verflüchtigung mit d. Wasserdämpfen (Uts) 690.
Sublimationsapparat (Riiber) 74.
Sublimatverbandstoffe (Utz) 1182.
Succinimide, Reduktion zu Pyrrolidonen (Tafel u. Stern) 426.
Succitolylketon (Limpricht) 571.
Succus Liquiritiae, Best. des Glycyrrhizins (Hafner) 501.
Sucrase, Ggw. in d. Trauben (Martinand) 1281.
Sulfamidobenzoësäure (Chem. Fabrik vorm. Sandoz) 794*.
Sulfanilsäure (Kalle & Co.) 299*; (Lamberts) 883*.
Sulfate im Brackwasser, Reduktion durch Bakterien (Saltet) 1159. 1282. — Darst. aus Chloriden (Clemm) 1222*.
Sulfinbase, optisch-aktive (Smiles) 960.
Sulfitcelluloseablauge (Seidel) 826.
Sulfitopentacyanferrosaures Natrium (Hofmann) 558.
Sulfitzellstoffablaugen, Vernichtung (Dorenfeldt) 702*.
Sulfocyansäurederivate (Berthelot) 181.
Sulfogruppe, Abspaltung durch reduzierende Agenzien (Moore) 442.
Sulfohalit (Penfield) 137.
Sulfoharnstoffe, aromatische, bequeme Darst. (v. Braun) 951.
Sulfonal, chem.-toxikologisches Studium (Vitali) 646.
Sulfonderivate, Darst. (Blanksma) 51.
Sulfondiessigsäureanilid (Grothe) 1269.
Sulfondiessigsäuremethylanilid (Grothe) 1269.
Sulfondiessigsäurephenetidid (Grothe) 1269.
Sulfondiessigsäuretoluidid (Grothe) 1269.
Sulfondiessigsäurexylidid (Grothe) 1269.
Sulfophosphorylierung (Autenrieth u. Radolph) 432.
Sulfosäuren, aromatische, Reindarstellung (Krafft) 533. — Darstellung (Lamberts) 883*.
Sulfosalicylnaphtol (Cohn) 437.
Sulfosalicylphenol (Cohn) 437.
Sulfosalicylsäure (Cohn) 437.
Sulvanit (Goyder) 814. 1287.
Superoxyde, Nomenklatur (Baeyer und Villiger) 939.
Superphosphat (Schloesing) 524.
Superphosphate, Rückgang (Kaehler und Martini) 283. — Vorausbest. d. Rückganges (Schucht) 820.
Superphosphatfabrikation mit Petroleumabfallschwefelsäure (Mennicke) 1039.
Suspendierter Körper, Ausscheiden (Pfleiderer) 829*.
Sylvenit als Dünger (Jüfsen und Dorsch) 1045*.
Symphytocynoglossin (Greimer) 981.
Syndiazocyanide (Hantzsch) 472.
Syndiazotate (Hantzsch) 471.
Synthesen im Tierkörper (Hildebrandt) 202.
System: Wasser, Phenol u. Chlorwasserstoffsäure (Krug u. Cameron) 4.

Tabak, Chemie (Kissling) 127. — holländischer (Koning) 57. — Stoffaufnahme (v. 'Sigmond) 1087.
Tafelleim, Prüfung (Kissling) 403.
Talg von Stillingia sebifera (Tortelli und Ruggeri) 1295.
Talonsäure (Fischer u. Ruff) 429.
Tanaceton (Semmler) 94. 966.
Tanacetylalkohol (Semmler) 94.
Tangentialsysteme (Meyer) 599.
Tanninpräparate, neuere (Altschul) 590.
Tannopin (Hock) 1287.
Tanocol (Altschul) 590.
Tartrazin (Oehler) 800*.
Taubenblut, Krystalle (Schwantke) 486.
Tautomere Umwandlungen in Lsgg. (Brühl) 309.
Tautomerieerscheinungen (Rabe) 1232.

Digitized by Google

Teer, Analysen (Fabris) 595.
Teerfarbstoffe, Nachw. in Fruchtprodd. (Winton) 788.
Tellur (Crane) 9. — Abscheidung (Ernyei) 1255. — isomorph mit Selen (Norris u. Mommers) 158. — Trennung v. Arsen (Keller) 143.
Telluride, Bildung (Ernyei) 1255.
Tellurwasserstoff (Ernyei) 1255.
Terbiumperoxyd (Demarçay) 661.
Terephtalaldehydtetracetat (Thiele u. Winter) 376.
Terephtalsäure (Klason) 860.
Teresantalsäure (v. Soden) 479; (Müller) 480.
Terpenalkohol, neuer (Genvresse) 331.
Terpenalkohole, Pseudo- und Orthoklasse (Semmler) 93.
Terpene (Wallach) 631. — Pseudo- und Orthoklasse (Semmler) 93.
Terpengruppe, synthetische Basen (Duden) 1017.
Terpenketone, Pseudo- und Orthoklasse (Semmler) 93.
Terpenon (Semmler) 966.
Terpenreihe, Synthese (Kondakow und Schindelmeiser) 260.
Terpentin, Straßburger (Tschirch u. Weigel) 862.
Terpentine, künstl. (Fabris) 595.
Terpenverbb., Bildung in der Geraniumpflanze (Charabot) 1279; in d. Pflanzen (Charabot) 1024. — der Pfefferminze, Metamorphosen (Charabot) 125.
Terpin, Diameisensäureester (Béhal) 814.
Terpineol (Schimmel & Co.) 969.
Tertiäramylamin (Bevad) 945.
Tertiärbutylcumaron (Stoermer) 1076.
Tertiärheptylhydroxylamin (Bevad) 946.
Tetraäthyldiamidodiphenylchlornaphtylmethan (Farbwerke) 609*.
Tetraäthyldiarsonium (Biginelli) 1100.
Tetraäthyldikakodylsäure (Biginelli) 1100.
Tetraäthylsulfonbutan (Posner) 1209.
Tetraäthylsulfonhexan (Posner) 1209.
Tetraäthylsulfonpentan (Posner) 1209.
Tetraalkyldiamidobenzhydrole (Farbwerke) 301*.
Tetrabenzoylsebacinsäuredihydrasid (Steller) 1065.
Tetrabenzyldiaminodinaphtylmethan (Morgan) 481.
Tetrabromäthyl, Acetat (Gabutti) 811.
Tetrabromdioxybenzilosazon (Biltz) 857.
Tetrabromhexan (Mouneyrat) 721.
Tetrabromplatinsäure (Miolati u. Bellucci) 810.
Tetraacetylhydrasid, Krystallform (Ferro) 27.
Tetracetylmethylglucosid (Königs u. Knorr) 180.
Tetracetylmethyloxymethoxylamidophenol (Konya) 476.
Tetrachlorbenzoylbenzoësäure (Graebe) 489.
Tetrachlorcumaron (Stoermer, Richter u. Grälert) 1077.
Tetrachlorpentan (Mouneyrat) 721.
Tetrachlorphenylacetylstickstoffchlorid (Chattaway, Norton u. Hurtley) 192.
Tetrahydrobenzol (Hurtley u. Dobbie) 515. — Bildung (Lunge u. Akunoff) 158.
Tetrahydrocarvon (Wallach) 633; (Semmler) 966.
Tetrahydrotoluol (Kondakow u. Schindelmeyer) 261.
Tetrahydrotribenzoylanthracen (Lippmann u. Keppich) 1242.
Tetraldan (de Bruyn u. Bijl) 888.
Tetramethoxybenzolacetophenon (Czajkowski etc.) 886.
Tetramethyläthylen (Kondakow) 1062.
Tetramethyläthylendichlorid (Kondakow) 1061.
Tetramethylbenzole (Kraemer u. Spilker) 865.
Tetramethylcumaron (Stoermer) 1076.
Tetramethyldiamidobenzhydrol (Akt.-Ges. f. Anilinfab.) 609*.
Tetramethyldiamidodiphenylchlornaphtylmethan (Farbwerke) 609*.
Tetramethyldiamidodiphenylmethan (Cohn) 324.
Tetramethyldiaminodinaphtylmethan (Morgan) 264.
Tetramethylendibromid (Kondakow) 1061.
Tetramethylglutarimid (Thorpe u. Young) 89.
Tetramethylglutarsäure (Thorpe; Thorpe und Young) 466; (Michailenko und Jaworski) 529. — Trans- (Thorpe u. Young) 89.
Tetramethylglutarsäuren (Thorpe u. Young) 88.
Tetramethyloxyglutarsäure (Michailenko u. Jaworski) 529.
Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamide (Pauly) 404* 406*.
Tetramethylpyrrolincarbonsäure, Dialkylamide (Pauly) 406*.
Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid (Pauly) 404*.
Tetramethylpyrrolincarbonsäurealkylamide (Pauly) 405*. — Alkaliderivv. (Pauly) 405*.
Tetramethylpyron (Collie u. Steele) 313. 624.
Tetranitrodiphenylphenylendiamin (Bandrowski) 848.
Tetranitrooxydiphenylamin (Cassella & Co). 611*.
Tetraoxyanthrachinondisulfonsäuren (Farbwerke) 611*.
Tetraoxytoluol (Thiele u. Winter) 376.
Tetraoxytoluoltetraceat (Thiele u. Winter) 375.
Tetraphenylbiguanid (v. Braun) 952.

Digitized by Google

Tetraphenylguanidin (v. Braun) 952.
Tetrathioäthylhutan (Posner) 1209.
Tetrathioäthylhexan (Posner) 1209.
Tetrathioäthylpentan (Posner) 1209.
Tetrazone (Angeli) 857.
Tetronsäure, Substitutionsprodd. (Wolff) 576.
Tetronsulfonsäure (Wolff) 578; (Wolff u. Fertig) 580.
Texaspetroleum (Mabery u. Buck) 761.
Textilfasern, Veredelung (Scheulen) 295*.
Textilstoffe, gleichzeit. Färben u. Steifen (Fries) 295*.
Thallinitrate (Meyer) 523.
Thallium, Best. (Thomas) 65; (Meyer) 523. — dreiweitiges Verbb. (Meyer) 520. — isomere Halogenverbb. (Cushman) 887.
Thalliumbromid (Meyer) 523.
Thalliumbromidbromür (Meyer) 523.
Thalliumbromidtriäthyläther (Meyer) 523.
Thalliumchlorid, Doppelsalze (Wiegand) 522.
Thalliumchloridäthyläther (Meyer) 522.
Thalliumchloridäthylalkohol (Meyer) 522.
Thalliumchloridchlorür (Meyer) 523.
Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure (Meyer) 522.
Thalliumchloriddidiäthylaminchlorid (Meyer) 523.
Thalliumchloridmonopyridinchlorid (Meyer) 522.
Thalliumchloridtrimonoäthylaminchlorid (Meyer) 523.
Thalliumchloridtripyridin (Wiegand) 522.
Thalliumchloridtripyridinchlorid (Meyer) 523.
Thalliumdikaliumchlorid (Meyer) 522.
Thalliumtriammoniumchlorid (Meyer) 522.
Thalliumtrichloridmonohydrat (Meyer) 522.
Thebaïn (Leroy) 768.
Thebaïn, Verh. gg. die Diazork. (Carcano) 288.
Thebaol (Pschorr u. Sumuleanu) 272.
Theobromin (Traube) 1206. — synthetischer Aufbau (Traube) 1204.
Theophyllin (Traube) 1207. — quant. Bk. (Jolles) 431. — synthetischer Aufbau (Traube) 1204.
Theoreme von Gibbs (Saurel) 4.
Therme v. Monfalcone (Ludwig u. Panzer) 1186.
Thermen, Gasteiner (Ludwig u. Panzer) 1186.
Thermochemie (Berthelot) 78.
Thermodynamik (Duhem) 517. — dauernde Änderungen (Duhem) 834.
Thermokalorimeter (Massol) 1.
Thermoregulator (Bolm) 514.
Thiazoline (Saulmann) 910.
Thimotinpiperidid (Hildebrandt) 202.
Thiothylphenylnaphtophenazoniumchlorid (Fischer u. Hepp) 120.
Thioamid $(C_6H_5NH)(C_6H_5N):C\cdot CS(NH_2)$, Darst. (Geigy & Co.) 927*.
Thioantipyrin (Michaelis u. Bindewald) 1116.
Thiocarbamidimidoester (Wheeler u. Sanders) 530.
Thiocarbaminsäureäthylenester (Wheeler u. Johnson) 854.
Thiocarbaminsäureester, molekulare Umlagerungen (Wheeler u. Barnes) 583; (Wheeler u. Dustin) 1264.
Thiocarbaminsäuremethylenester (Wheeler u. Johnson) 853—54.
Thiocarbaminsäuretrimethylenester (Wheeler u. Johnson) 854.
Thiocarbanilide, Einw. v. Chloressigsäure u. Choraceton (v. Walther u. Stenz) 430.
Thiofluoresceïn (Meyer u. Szanecki) 904.
Thiofluoresceïnbromid (Meyer u. Szanecki) 904.
Thioharnstoff, Additionsprod. mit Dioxybernsteinsäureäthylester, Krystallform (Monke) 760.
Thioldiäthylkohlensäureesterdiphenylsemicarbazon (Wheeler u. Dustin) 1266.
Thiodiglykolsäuredianilid (Grothe) 1269.
Thiodiglykolsäuredimethylanilid (Grothe) 1269.
Thiodiglylkolsäurediphenetilid (Grothe) 1269.
Thiodiglykolsäureditoluidid (Grothe) 1269.
Thiodiglykolsäuredixylidid (Grothe) 1269.
Thiolkohlensäurediäthylester (Wheeler u. Dustin) 1264.
Thiolmethyläthylkohlensäurediphenylsemicarbazon (Wheeler u. Dustin) 1266.
Thiolutidon (Marckwald, Klemm u. Trabert) 111.
Thioncarbanilsäureisobutylester (Wheeler u. Barnes) 583.
Thionin (Schaposchnikow) 342.
Thionylfluorid (Moissan u. Lebeau) 9.
Thiophenylfumarsäureäthylester (Ruhemann u. Stapleton) 965.
Thiophenylzimmtsäure (Ruhemann u. Stapleton) 965.
Thiophenylzimmtsäureäthylester (Ruhemann u. Stapleton) 965.
Thiopyridon (Marckwald, Klemm u. Trabert) 110.
Thiopyrin (Michaelis u. Bindewald) 1116.
Thioschwefelsäure, freiwillige Zers. (Hollemann) 8.
Thiosemicarbaminsäureester (Wheeler u. Dustin) 1264.
Thiosemicarbazide, Einw. v. Chloressigsäure u. Chloraceton (v. Walther u. Stenz) 430.
Thiosulfate, Einw. von H_2O_2 (Nabl) 1227.
Thiosulfonessigester (Tröger u. Ewers) 179.
Thioxanthion (Meyer u. Szanecki) 904.
Thomasschlackenmehl, Bewertung (Dafert u. Reitmair) 1183; (Schenke) 1184; (Dafert) 1184.
Thomsonit (Winchell) 350.
Thomaschlacke, Best. ihres Phosphorsäuregehaltes (Papeż) 1213. — Nachw. von Mineralphosphaten (v. Lorenz) 1213.

Digitized by Google

Thorium, Doppelnitrate (Meyer u. Jacoby) 419 u. 420.
Thoriumnitrat, käufliches (Muthmann und Baur) 420.
Thujen (Tschugaeff) 1239.
Thujol, Bildung (Charabot) 125. — Drehungsvermögen (Charabot) 1024.
Thujon (Tschugaeff) 1240. — Bildung (Charabot) 125. — Drehungsvermögen (Charabot) 1024.
Thymin, Darst. (Jones) 487. — Konst. (Steudel) 1152.
Thyminkalium (Steudel) 1152.
Thyminsäure (Goto) 919.
Thymochinondioxim (Fortorici) 825.
Thyreoglobulin (Oswald) 639.
Tierische Säfte und Gewebe (Oker-Blom) 487.
Tiglinalkoholtiglinsäureester (Schmalzhofer) 1009.
Tiglinsäure, Dimathyläthylen (Wislicenus, Talbot u. Henze) 1259.
Tiliadin (Bräutigam) 983. 1279.
Titaneisenerze, Ausscheidungen in basischen Eruptivgesteinen (Vogt) 818.
Titanhaltige Eisenerze, Analyse (Baskeroille) 147.
Titrantetrachlorid (v. Kowalevsky) 716.
Titrationsapparat (Metzger) 1051.
Tolan, Krystallform (Boeris) 527.
Toluamid, Na-salz (Wheeler) 191.
Toluchinolin (Edinger u. Schumacher) 1119.
Toluchinondioxim (Tortorici) 825.
Toluidinalloxan (Böhringer & Sne. 789*.
Toluidine, Verbb. mit den Metallsalzen (Tombeck) 1152.
Toluidinophenylphenazonium (Fischer u. Hepp) 119.
Tolunitril, Polymerisation (Piepes-Poratinski) 477.
Toluol (Kraemer u. Spilker) 864. — elektrolyt. Oxydation (Merzbacher u. Smith) 1268. — Fluorderivv. (Swarts) 667.
Toluolazinidol (Zincke v. Schwarz) 884.
Toluolazonaphtol (Betti u. Leoncini) 818.
Toluoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 954.
Toluoldiazoniumsulfat (Hantzsch) 955.
Toluolsulfosäurealkyläther (Farbwerke) 701*.
Toluroflavin (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Toluroflavinmonoanilid (Rügheimer und Fehlhaber) 572.
Toluylbenzoësäure (Limpricht u. Wiegand) 259.
Toluylbenzoësäure (Limpricht u. Clauss) 569.
Toluylcarbinolbenzoësäure (Limpricht und Clauss) 569.
Toluyldichloräthylen (Kunckell u. Gotsch) 963.
Toluylendiamin (Bülow) 850.
Toluylindoxylsäureester (Cassella) 406*.
Toluylpropionsäure (Limpricht) 571.
Tolylacetylen (Kunckell u. Gotsch) 963.
Tolylaldoxim (Ziegler) 995*.
Tolylbromdiketohydrinden (Goldberg) 1111.
Tolylchloracetylen (Kunckell u. Gotsch) 963.
Tolyldichlordiketohxdrinden (Goldberg) 1111.
Tolyldiketohydrinden (Goldberg) 1110.
Tolylylykol (Verley) 860*.
Tolylhydrazin (Schalle) 49.
Tolylisocumariu, Krystallform (Täuber) 759.
Tolylisonitromethan (Goldberg) 1110.
Tolylisorosinden (Fischer u. Hepp) 119. 120.
Tolylisorosindulin, (Fischer & Hepp) 121.
Tolylimidotriazolin, Krystallform (Ferro) 27.
Tolylmethylbromchlorpyrazol (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Tolylmethylchlorpyrazol (Michaëlis und Sudendorf) 979.
Tolylmethyljodpyrazol (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Tolylmethylpyrazol (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Tolylnitromethan (Goldberg) 1110.
Tolylphenylmethancarbonsäure (Moses) 902.
Tolylpyridazinon (Limpricht) 571.
Tolylpyrrolidon (Tafel u. Stern) 428.
Tolylrosindulin (Fischer u. Hepp) 121.
Tolylsuccinimid (Tafel u. Stern) 428.
Tolylsulfonacetanilid (Grothe) 1269.
Tolylsulfonacetmethylanilid (Grothe) 1269.
Tolylsulfonacetphenetidid (Grothe) 1269.
Tolylsulfonacettoluidid (Grothe) 1269.
Tolylsulfonacetxylidid (Grothe) 1269.
Tolylthioharnstoff (Hugershoff u. König) 1203.
Tolylthiohydantoin (Frerichs u. Beckurts) 1270.
Tolylthionin (Schaposchnikow) 342.
Tolylthiosulfonacetessigester (Tröger und Ewers) 179.
Tolypyrin (Michaëlis u. Sudendorf) 979.
Tomatenkonserven, Nachw. fremder Farbstoffe (Halphen) 68.
Topas aus New-Süd-Wales, Zus. (Harker) 740.
Torfmelassefutter (Woy) 284.
Toulouser Rot (Truchon) 691.
Traubenzucker, Derivv. (Königs u. Knorr) 179.
Trehalose, Verbb. u. Eigenschaften (Schukow) 948.
Triacetyldibrommethylphloroglucin (Rohm) 565.
Triacetylemodin (Tschirch u. Hiepe) 871.
Triacetyltrichlorisobarbaloin (Léger) 1082.
Triäthylendiaminchrom, hexacyanochromisaures (Pfeiffer) 422.
Triäthylendiaminchromichlorid (Pfeiffer) 421.

Digitized by Google

Triäthylendiaminchromichlorokobaltit (Pfeiffer) 422.
Triäthylendiaminchromibichromat (Pfeiffer) 422.
Triäthylendiaminchromisalze (Pfeiffer) 421.
Triaminooxyisophtalsäure (Nietzki u. Petri) 184.
Triaminoditolylmethan (Cohn u. Fischer) 905.
Triaminophenyltolylmethan (Cohn und Fischer) 905.
Triaminopropan (Curtius u. Hesse) 1067. — Synthese (Curtius u. Hesse) 1066.
Triazan, Derivv. (Voswinckel) 1123.
Triazole (Silberrad) 982. 1247.
Tribenzalsorbit (Van Ekenstein u. de Bruyn) 845.
Tribenzoylanthracen (Lippmann u. Keppich) 1242.
Tribenzoylenbenzol (Lanser u. Wiedermann) 869; (Manthey) 1238.
Tribenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure (Wolff u. Lüttringhaus) 1115.
Tribenzsulfhydroxylamin, Krystallform (Täuber) 759.
Tribenzylamin (v. Braun) 45.
Tribrombenzoldiazoniumsulfat (Hantzsch) 955.
Tribrombutan (Wislicenus u. Schmidt) 1257.
Tribromcumarin (Simonis u. Wenzel) 329. 859.
Tribromcumaron (Stoermer, Richter und Grälert) 1077.
Tribromdimethylbenzamid (Wheeler) 191.
Tribromfenchan (Czerny) 859.
Tribromisobarbaloin (Léger) 1082.
Tribrommethylphenylcarbinolessigäther (Zemiatschensky) 25.
Tribromnitrobenzol (Hantzsch u. Blagden) 957.
Tribromphenoxyessigsäure, Ester (Bischoff) 196.
Tribromtrimethyltriketohexamethylen (Rohm) 565.
Tricalciumphosphat, Löslichkeit in den Bodenwässern (Schloesing) 419.
Tricarballylsäureazid (Curtius u. Hesse) 1066.
Tricarballylsäurehydrazid (Curtius und Hesse) 1066.
Trichloracetylpyrrodiazolcarbonsäure (Zincke, Stoffel u. Petermann) 381.
Trichlorchinon (Kehrmann) 1211.
Trichlorguajakol (Cousin) 374.
Trichlorhydrocumaron (Stoermer, Richter u. Grälert) 1077.
Trichlorisobarbaloïn (Léger) 1082
Trichlormethylmethoxyphenylcarbinol (Lebedew) 326.
Trichlormethylphenylcarbinolessigäther (Zewiatschensky) 25.
Trichlormethylstyrylcarbinol (Drboglaw) 328.
Trichlornaphtofuran (Stoermer, Richter . Grälert) 1078.
Trichloropyridinchrom (Pfeiffer) 421.
Trichlorpentan (Mouneyrat) 721.
Trichlorphenoxyessigsäure, Ester (Bischoff) 196.
Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Chattaway, Norton u. Hurtley) 192.
Trichlortripyridinchrom, Nitriladdition (Pfeiffer) 912.
Tridioxybenzoylenbenzol (Landau) 907.
Trifluortoluol (Swarts) 667.
Triformalidite (Van Ekenstein u. de Bruyn) 846.
Triäthylendiaminchromibromid (Pfeiffer) 422.
Triisobutylphosphat (Cavalier u. Prost) 762.
Triisopropylphosphat (Cavalier u. Prost) 762.
Trijodchinolin (Edinger u. Schumacher) 1119.
Trijodisochinolin (Edinger u. Schumacher) 1119.
Trijodnitrochinolin (Edinger u. Schumacher) 1119.
Trijodvinylnitrat (Biltz u. Kedesdy 423.)
Trimetaphosphate (v. Knorre) 519.
Trimethoxyflavon (Czajkowski etc.) 336.
Trimethyläthylenbromid (Gustavson) 1070.
Trimethyläthylidenmilchsäure (Wittorf) 29.
Trimethylaminobrombenzol (Fischer u. Windaus) 324.
Trimethylbenzamid, Na-Salz (Wheeler) 191.
Trimethylbenzaldazin (Curtius u. Harding) 674.
Trimethylbenzaltrimethylbenzylhydrazon (Curtius u. Harding) 674.
Trimethylbenzylhydrazin (Curtius u. Harding) 674.
Trimethylbenzylphenylthiosemicarbazid (Curtius u. Harding) 674.
Trimethylbenzylsemicarbazid (Curtius u. Harding) 674.
Trimethylcumaron (Stoermer) 1076.
Trimethyldibenzylhydrazin (Curtius u. Harding) 674.
Trimethyldihydroxybenzol (Collie u. Steele) 313.
Trimethylen, Einw. v. Brom (Gustavson) 1267. — Reaktionsgeschwindigkeit mit Brom (Gustavson) 465.
Trimethylenbromid Einw. v. Zinkstaub (Walkow u. Menschutkin) 42.
Trimethylendiäthylurethan (Curtius u. Clemm) 1063.
Trimethylendiamindiäthylurethan (Curtius u. Clemm) 1063.
Trimethylenharnstoff (Curtius u. Clemm) 1063.
Trimethylentricyantricarbonsäuretriäthylester (Errera u. Perciabosco) 1202.
Trimethylentetracarbonsäure (Errera u. Perciabosco) 1202.

Digitized by Google

Trimethylformanilid Na-Salz (Wheeler) 191.
Trimethylglutarsäure (Thorpe) 466.
Trimethylhippursäure (Rügheimer u. Fehlhaber) 572.
Trimethylhippursäureester (Rügheimer u. Fehlhaber) 573.
Trimethyloxyadipinsäure (Blaise) 175.
Trimethylphenylammoniumbromid (Scholl u. Nörr) 194.
Trimethylpropylmethan (Markownikoff) 311.
Trimethylpyron (Collie u. Steele) 313.
Trinitroanisol (Bruni u. Berti) 532.
Trinitrobenzol (Bruni u. Berti) 532.
Trinitrobutylxylol (Baur) 893.
Trinitromesitylen (Bruni u. Berti) 532.
Trinitrooxydiphenylaminsulfosäure (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 656*.
Trinitrophenylendioxydiessigsäure (Carter u. Lawrence) 1155.
Trinitropropionaldehydanil (Torrey jr. u. Black) 1262.
Trinitrothymol, Derivv. (Maldotti) 1271.
Trinitrotribenzylhydrazin (Busch u. Weifs) 959.
Trinitroxylol (Bruni u. Berti) 532.
Trinkwasser, keimfreies (Schumburg) 208; durch chemische Zusätze (Schumburg) 58.
Trioxybenzaldehydpentacetat (Thiele und Winter) 376.
Trioxybenzoësäure (Massol) 568. 569.
Trioxyflavon (Czajkowski etc.) 886; (Vongerichten) 870. — Synthese (Czajkowski, v. Kostanecki u. Tambor) 335.
Trioxynaphtalin (Thiele u. Winter) 375. — Darst. (Cassella & Co.) 650*. 700*.
Trioxynaphtalinsulfosäure (Cassella & Co.) 303*.
Trioxynaphtochinon (Thiele u. Winter) 375.
Trioxytoluoltriacetat (Thiele u. Winter) 375.
Triphenylbenzol (Manthey) 1238.
Triphenylchlormethan (Gomberg) 1275.
Triphenyljodmethan (Gomberg) 1275.
Triphenylmethancarbonsäure (Moses) 902.
Triphenylmethanderivate. Darst. (Farbwerke) 548*.
Triphenylmethanreihe, Darst. von Leukobasen (Akt.-Ges. für Anilinfab.) 651*. — gefärbte Schwefelverbb. (Meyer u. Ssanecki) 903. 904. — Leukobasen (Akt.-Ges. für Anilinfab.) 459*. — Thioderivate (Meyer) 575.
Triphenylmethyl (Gomberg) 1275.
Triphenyltrimesinsäure (Manthey) 1238.
Tripropylamin (v. Braun) 45.
Tripropyldiaminchromijodid (Pfeiffer) 422.
Tripropylphosphat (Cavalier u. Prost) 762.
Trisazofarbstoffe, Darst. (Cassella u. Co.) 300*. — schwarze, aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1142*. — substantive, Darst. mittels Dichloranilin (Cassella u. Co.) 512*.
Trisketohydrinden (Liebermann u. Flatow) 906.
Trithiophenylphosphat (Autenrieth u. Hildebrand) 432.
Trockenglas (Schweissinger) 753.
Trockenkasten mit Dampfheizung (Oesinger) 886. — mit Luftheizung (Oesinger) 887.
Trockenschrank mit elektrischer Heizung (Warmbrunn, Quilitz u. Co.) 1051.
Trockensubstanz, Best. (Lasne) 1294.
Tropan (Willstätter u. Iglauer) 116.
Tropin, Darst. (Merck) 1168*.
Tropon (Aufrecht) 277. — Verwendung bei Kranken (Wendelstadt) 1285.
Tuberkelbacillen in Abwässern (Musehold) 782.
Türkischrotfärberei, Fixieren von Al_2O_3 u. Cr_2O_3 (v. Niederhäusern) 296*; v. Thonerde u. Türkischrotöl (v. Niederhäusern) 609*.
Tumenol, Sulfosäuren (Helmers) 996*.
Tyrosin in verdorbenem W. (Causse) 203.
Tyrosinase (Gessard) 31.

Überhitzung (Duhem) 518.
Übermangansäure durch Elektrolyse (Morse u. Olsen) 21.
Übermolybdänsäure (Pissarshewski) 21.
Übersäuren (Pissarshewski) 21.
Überschwefelsäuren (Lowry u. West) 84. 519.
Überspannung, kathodische (Tafel) 411.
Überuransäure (Pissarshewski) 21. — Verb. mit Fluornatrium (Lordkipanidse) 525.
Überwallungsharze (Bamberger u. Vischner) 635.
Überwolframsäure (Pissarshewski) 21.
Umwandlung optischer Antipoden (Adriani) 6.
Umwandlungselemente dritter Art, Theorie (Cohen) 411.
Umwandlungspunkt monotrop-dimorpher Körper (Schenck) 5.
Umwandlungstemperaturen, Best. (Dawson u. Williams) 757.
Undecylensäure (Thoms) 574.
Universaleudiometer (Woollatt) 1049.
Universalstativ aus Magnalium (Warmbrunn, Quilitz & Co.) 754.
Untersalpetrige Säure, Umwandlung in Hydrazin (v. Brackel) 418.
Untersuchungsamt, chem., d. Stadt Altona, Jahresber. (Reinsch) 774. — d. Stadt Dresden, Thätigkeit (Beythien) 985.
Ureïde. quant. Reaktion (Jolles) 481.
Ureïndioxybernsteinsäureäthylester, Krystallform (Monke) 760.
Ureïndioxybernsteinsäuremethylester, Krystallform (Monke) 760.
Uramidosalicylsäure (Zahn) 441.
Uran, Radioaktivität (Crookes) 364. — Strahlung (Becquerel) 422.

Digitized by Google

Uranihydrat (Aloy) 22.
Uranosouranioxydhydrat (Aloy) 22.
Uranooxyd (Aloy) 22.
Uranoxyde, Darst. (Aloy) 22.
Uranylsalze, Konst. (Ley) 939.
Urethan (Traube) 1206. — Einw. auf aromatische Diamine (Manuelli u. Recchi) 1207.
Urobilin, Nachw. im Harn (Roman und Dellue) 498.
Urometer, neues Prinzip (Job) 1212.
Uroxanthin (Thudichum) 487.
Usninsäure, Benzoylderiv. (Paternò) 767. — Konst. (Paternò) 767.
Usnolsäure (Paternò) 767.

Vakuumdestillation mit Hempelaufsatz (Hirschel) 1198.
Vakuumpumpe (Ittner) 885.
Valeriansäure, rechts (Taverne) 36.
Valerylleukomethylenblau (Cohn) 117. 883*.
Vanadin, kolorimetr. Best. (Maillard) 214.
Vanadinit (Goldschmidt) 349.
Vanillin (Farbwerke) 458*; (Bräutiguam) 983. — Best. (Hanuš) 692; neben Piperonal (Hanuš) 1164. — Chlormethylderiv. (Farbenfabriken) 929*. — Einw. v. Salpetersäure (Bentley) 565. — Vork. in d. Vanille (Behrens) 769.
Vanillinbenzylphenylhydrazon (Hanuš) 692.
Vanillinbromphenylhydrazon (Hanuš) 693.
Vanillindiphenylhydrazon (Hanuš) 693.
Vanillinnaphtylhydrazon (Hanuš) 693.
Vasapon 591.
Vaselinum adustum saponatum 1131.
Vegetalin (Zay) 126.
Verbandstoffe, antiseptische, Imprägnierung u. Unters. (Utz) 1130. 1181. — Best. d. Sublimatgehaltes (Utz) 690.
Verbindung $C_2H_5NO_3$ (Bevad) 943.
Verbindung $C_5H_4O_5N_4$ (Whiteley) 626.
Verbindung C_3H_5OJ (Charon) 169.
Verbindung $C_7H_{12}O_4N_2$ (Lutz) 1012.
Verbindung $C_5H_5NSO_2$ (André) 263.
Verbindung $C_6H_5.CCl_2.O.AlCl_2$ (Kronberg) 188.
Verbindung $C_7H_7O_3J$ (Collie u. Steele) 767.
Verbindung $C_7H_8O_3$ (Küster) 1248.
Verbindung $C_7H_9O_2N$ (Küster) 1248.
Verbindung $C_8H_{10}O_6N_2$ (Balbiano u. Trasciatti) 893.
Verbindung $C_9H_{12}O_3$ (Collie u. Steele) 625.
Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ (Czerny) 859.
Verbindung $C_{10}H_{19}NO_3$ (Kissel) 722.
Verbindung $C_{10}H_{22}O_3$ (Kissel) 722.
Verbindung $C_{11}H_{17}O_4N$ (Lawrence) 369.
Verbindung $C_{11}H_{19}N_3O_4$ (Kissel) 723.
Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2S_3$ (Wenzel) 426.
Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5$ (Cousin) 374.
Verbindung $C_{13}H_7O_4Cl_5$ (Cousin) 374.
Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ (Meves) 190.
Verbindung $C_{15}H_{23}O_2N$ (Duden u. Treff) 1020.
Verbindung $C_{16}H_5Br_7N_2O$ (Betti u. Leoncini) 813.
Verbindung $C_{16}H_7Br_5N_2O$ (Betti u. Leoncini) 813.
Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (Vorländer u. de Mouilpied) 894.
Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ (Pond u. Shoffstall) 1015.
Verbindung $C_{16}H_{22}O_6S_2$ (Wenzel) 426.
Verbindung $C_{17}H_{14}O_6$ (Vongerichten) 1112.
Verbindung $C_{17}H_{15}O_2N$ (Erlenmeyer jun.) 377.
Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_4$ (Ruhemann und Stapleton) 477.
Verbindung $C_{18}H_{14}N_4O_2$ (Ruhemann und Stapleton) 92.
Verbindung $C_{19}H_{19}O_2N$ (Erlenmeyer jr.) 377.
Verbindung $C_{19}H_{20}O_6$ (Testoni) 1273.
Verbindung $C_{20}H_{15}O_3N$ (Betti) 1180.
Verbindung $C_{20}H_{16}O_7Br_2$ (Testoni) 1274.
Verbindung $C_{20}H_{25}O_2N$ (Duden u. Treff) 1020.
Verbindung $C_{20}H_{27}ON$ (Betti) 1180.
Verbindung $C_{22}H_8O_6$ (Russig) 679.
Verbindung $C_{22}H_{24}O_{13}N_{10}$ (Balbiano und Trasciatti) 893.
Verbindung $C_{23}H_{19}NO$ (Morgan) 264.
Verbindung $C_{24}H_{19}ON$ (Betti) 1180.
Verbindung $C_{29}H_{25}O_3N$ (Erlenmeyer jr.) 377.
Verbindung $C_{45}H_{42}O_3N_2$ (Morgan) 973.
Verbindung $C_{88}H_{78}O_{11}N_4$ (Thomas-Mamert u. St. Weil) 175.
Verbindung $CrCl_3(NC_5H_5)_3(CH_3CN)_2$ (Pfeiffer) 912.
Verbindung $CrCl_3(NC_5H_5)_3(C_2H_3CN)$ (Pfeiffer) 912.
Verbindung $NJ_3.3NH_3$ (Hugot) 835.
Verbindung $NaNJ_3$ (Ruff) 1255.
Verbindung $Si_2(NC_5H_5)_3$ (Reynolds) 193.
Verbrennung in d. kalorimetrischen Bombe, Geschwindigkeit (Thiele) 409.
Verdampfen v. Fll. (Theisen) 791*.
Verdaubarkeit eines verschluckten Bankbillets (Van Ledden Hulsebosch) 1217.
Verdauung bei Vögeln (Paira-Mall) 202.
Verhärtungen, subkutane (Gascard) 1031.
Verkettungen, (Bischoff) 194. 196. 197. 198. 199.
Vestanamineralien (Weibull) 352.
Vestanit (Weibull) 852.
Vioform 591.
Viscoidseide (Bronnert) 749.
Viskosität von Mischungen verschiedener Salzlsgg. (Barnes) 757.
Viskosität unterkühlter Fll. (Wilson) 515.
Volumänderungen bei chem. Prozessen (Hagemann) 236.
Vorlesungsversuche (Miller u. Henrick) 83.

Wachs, Unters. (Dieterich) 1295.
Wärmekapazität (Trevor) 834.

Digitized by Google

Wässer, verdorbene, Ggw. von Cystin u. Tyrosin (Causse) 208; Nachw. v. Cystin (Molinié) 1215.
Waldwollessenz (Beythien) 986.
Walleriit (Petrén) 352.
Wasser, Best. d. Härte (Morpurgo) 1186; (Carnelli) 1212. — Best. d. Luft (Pellet) 1088. — Best. d. oxydierbaren Substanzen (Ruppin) 1088. — Best. d. Salpetersäure (Kostjamin) 878. — Elektrolyse (Schmidt) 606*. — Enteisenung (Kröhnke) 1283. — Fixierung von suspendiertem Thon (Thoulet) 207. — Gefrierpunktserniedrigung (Chambers u. Frazer) 157. — v. Praffah (Kreis) 737. — Reinigung (Fischer) 1004*. — Sterilisation durch Cl, Br u. J (Käss) 203. — mittels Ozon (Weyl) 732. — Wirkung der Holzkohle auf die organischen Stoffe (Malméjac) 392.
Wasserbäder, Ersatz durch Asbestluftbäder (Böttcher) 802.
Wasserfilter (Sellenscheidt) 927*.
Wassergas, Enteisenung (Goldschmid) 1047*.
Wasserluftpumpe (Ittner) 885.
Wasserproben, Entnahme aus verschiedenen Tiefen (Malméjac) 1034.
Wasserstoff in d. Atmosphäre, Ursprung (Gautier) 1128. — Absorption (Braun) 82. — Grenzen der Verbrennbarkeit (Gautier) 15. — Einfl. von Platinschwamm auf die Verb. mit O (French) 162.
Wasserstoffsuperoxyd (Brühl) 162. — Einw. v. Permanganat (Baeyer u. Villiger) 940. — jodometr. Best. (Rupp) 213. — Lösungs-wärme (de Forcrand) 160.
Wasserstoffsuperoxyde, höhere (Bach) 13. 520. 1228.
Wasserstofftetroxyd (Armstrong) 162.
Wassertransport in d. Pflanzen, Wrkg. d. Kohlensäure (Kosaroff) 586.
Wasseruntersuchung, bakteriologische (Abba) 741.
Wechselströme, Chromelement zur Gleichrichtung (Morgan u. Duff) 362. — Wechselströme, Gleichrichtung (Hildburgh) 75.
Wein, Analyse (Bolm) 1266. — Best. d. Trockensubstanz (Capentieri) 1216. — Best. d. Weinsteins (de la Source) 692. — Best. des Zuckers (Rocques) 69. — Färbung (Torré) 747. — Nachw. v. Abrastol (Pintus) 596. — Nachw. d. Alauns (Lopresti) 1216. — Nachweis verschiedener roter Farbstoffe (Bellier) 1296. — Nachweis von Fluor (Paris) 143. — Nachw. von Salicylsäure (Ferreira da Silva) 645. — Nachw. von Salicylsäure, Fehlerquelle (Pellet) 1293. — Nachw. d. Zusatzes freier Schwefelsäure (Carpentieri) 1216. — polarimetr. Best. des Zuckers (Rocques) 291. — Sorten von Krain (Kramer) 220. — Best. des Extraktes (Viard) 446.
Weine, Zähwerden (Meifsner) 218.
Weinfarbstoff, neuer (Bellier) 1296.
Weingebiet, Tokayer, Bodenunterss. (von Bittó) 1082.
Weinsäure in altem Himbeersirup (Kaupits)] 279. — pyrogenes Prod. (Simon) 1067. 1068.
Weinsäureäthylester, Drehung (Patterson) 1225.
Weinstein, Best. in Weinen (de la Source) 692.
Weifsblechgeräte, Analyse (Mainsbrecq) 743.
Weifstannenterpentin (Tschirch u. Weigel) 862.
Weizenstärke, spez. Wärme (Rodewald u. Kattein) 180.
Westonelement (Barnes) 755.
Westonkadmiumelement, Metastabilität (Cohen) 802; (Jäger u. Lindeck) 933.
Wichse, Darst. (Koppert) 1046*.
Widerstände, neue (Haber; Heraeus) 1258.
Wismut, Best. (Faktor) 20. — Best. in organ. Wismutverbb. (Gaebler) 597. — elektrolytische Best. (Balachowsky) 544. — Doppelsalze, mit Milchsäure u. Gerbsäuren, Darst. (Soc. chim. des Usines du Rhône) 551*. — Phosphate (Montemartini u. Egidi) 1256.
Wismutchinolinchlorid (Hauser u. Vanino) 851.
Wismutchlorid, Doppelsalze mit organ. Basen (Hauser u. Vernino) 851.
Wismutkobalticyanid (Mathews) 88.
Wismutphenolverbindungen (Richard) 629.
Wismutpyridinchlorid (Hauser u. Vanino) 851.
Wismutsalze, Einw. v. Natriumthiosulfat (Faktor) 67.
Wismutspat (Bodenbender) 208.
Wismuttoluidinchlorid (Hauser u. Vaniuo) 851.
Wolle, schwefelfreie mineralische (Elbers) 218.
Wollfarbstoff, gelber, Darst. (Oehler) 300*.
Wollfett, Analyse, (Borntträger) 881.
Wolfram, Best. in Erzen (Bullnheimer) 991. — rasche Probe (Borntträger) 691. — reines, Darst. (Delépine) 527. 810.
Wolframerze, Analyse (Borntträger) 691.
Wolframrückstände, Analyse (Borntträger) 691.
Wolframsäureanhydrid, Reduktion mit Zink (Delépine) 527. 810.
Wolframstahl, Analyse (Mac Kenna) 644.
Wolframtrioxyd, Trennung von Molybdäntrioxyd (Ruegenberg u. Smith) 1293.
Würze, Lüften (Bleisch u. Schweitzer) 697.
Wulfenit (Tacconi) 137; (Pelloux) 543.
Wurstgift, Nachw. (Schütte) 744.
Wurstproben (Beythien) 986.

Digitized by Google

Xanthin, quant. Bk. (Jolles) 431. — synthetischer Aufbau (Traube) 1204.
Xanthion (Meyer u. Szaneki) 904.
Xanthogenamide, monosubstituierte (Wheeler u. Barnes) 583.
Xanthogensäure Kalium, Darst. (Campbell) 147.
Xanthorhamnin, Zuckerbestandteile (Votocek u. Frič) 1180.
Xylalphtalid, Abkömmlinge (Goldberg) 1110.
Xylenacetol (Stoermer) 1076.
Xylidin, Verbb. mit d. Metallsalzen (Tombeck) 1153.
Xylol (Kraemer u. Spilker) 865; (Edinger u. Goldberg) 1102.
Xyloldiazoniumsulfat (Hantzsch) 955.
Xylolphtaloylacetanhydrid (Limpricht) 570.
Xylolphtaloylsäure (Limpricht) 570.
Xyloltolylphtalid (Limpricht) 570.
Xylose (Fischer u. Ruff) 429; (Storer) 1068.
Xylylchloracetylen (Kunckel u. Gotsch) 963.
Xylylenhydrasin (Fränkel) 1113.
Xylylenimin (Fränkel) 1112.
Xylylphtalid (Limpricht) 570. — Krystallform (Täuber) 759.
Xylylthiazolin (Goldberg) 1111.

Yttererden, Abscheidung (Meyer u. Marckwald) 1229.

Zeagonit (Thugutt) 787.
Zellwandbestandteile, Best. (Kleiber) 499.
Zibeth (Walbaum) 333.
Zichorienwurzel, Zus. (Wolff) 822.
Zimmtaldehyd (Burgess) 1164.
Zimmtsäure (Bruni u. Gorni) 757. — Phenoläther (Bakunin) 1277.
Zimmtsäureester, Einw. von Benzylcyanid (Erlenmeyer jr.) 377.
Zingibaren (v. Soden u. Rojahn) 97.
Zink, Best. (Meade) 398; als Phosphat (Dakin) 496; als Sulfat (Euler) 742. — Gleichgew. mit Blei u. Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride (Reinders) 710. — Lösungstension in Äthylalkohol (Jones u. Smith) 8. — Siedepunkt (Berthelot) 661. — Titration (Miller u. Hall) 146.
Zinkäthyl, Darst. (Lachmann) 560. — Einw. auf Isoamylnitrit (Bevad) 725.
Zinkamalgam (Kerp u. Böttger) 712.
Zinkgewinnung, elektrolytische (Rontschewsky) 450.
Zinkhaltige Pflanzen (Fricke) 769.
Zinkisobutyl (Ponzio) 624.
Zinkoxyd, Abscheidung aus Lsgg. (Rigg) 1252*.
Zinkpropyl, Einw. auf Propylnitrit (Bevad) 725.
Zinkselenid (Fonzes-Diacon) 21.
Zinkstaub, Unters. (Fraenkel) 399.
Zinn, Legierungen mit Antimon (Reinders) 709.
Zinnchlorid (v. Kowalevsky) 716.
Zinnerze, Analyse (Mennicke) 287. 399. 445. 594.
Zinngeräte, Analyse (Mainsbrecq) 743.
Zinnober (Sjögren) 352.
Zinnpräparate, Analyse (Mennicke) 594.
Zinnverbb., optisch-aktive, Racemisierung (Pope u. Peachey) 84.
Zinkcarbonat, Abscheidung aus Lsgg. (Rigg) 1252*.
Zucker, Abscheidung als Bleisaccharat (Wohl) 608*; von Krystallen (Bergreen) 508*. — Auflösen (Robbé) 508*. — Best. im diabet. Harn (Troeger u. Meine) 215; in der Rübe (Kovář) 148. — künstliche, Verh. im Tierkörper (Münch) 488. — als Mittel für d. Wachstum d. Pflanzen (Golding) 128. — Nachw. im Harne (Margulies) 1188. — polarimetr. Best. im Wein (Rocques) 69. 291. — reduzierende, Best. (Pellet) 68. — spez. Drehung (Schönrock) 361. — Unters., Arbeitsvorschrift (Mascart) 1189. — Zurückgeben durch die invertierende Wrkg. v. Salzen (Pekelharing) 924.
Zuckerarten, Best. bei Ggw. von Dextrin (Bianchi) 822.
Zuckerfüllmasse, Verkochen (Maraez und Müller) 230*.
Zuckerfüllmassen, Krystallisation (Knoop) 230*.
Zuckergruppe, neue Derivate (Van Ekenstein u. de Bruyn) 845.
Zuckerhaltige Stoffe, Analyse (Halphen) 401.
Zuckerlsgg., Reinigung durch Elektrolyse (Bandry) 508*.
Zuckerrübe, Bakteriose (Fürth u. Stift) 354.
Zuckerrüben, mehrjährige (Strohmer, Briem u. Stift) 824.
Zuckersäfte, Reinigung (Schollmeyer) 230*; (Fayolle) 1250*; mit Hilfe d. Manganate alkalischer Erden (Lavollay u. Bourgoin) 608*.
Zuckersaft, Entfärben (Ranson's Suger Prozefs) 230*. — stetige Scheidung und Saturation (Wolff) 508*.
Zuckersubstanzen, Gewinnung aus den Früchten der Rofskastanie (Grofs und Remington) 1048*.
Zustandsgleichungen für Fll. (Guye und Friedrich) 156.
Zymase (Macfadyen, Morris u. Rowland) 1028.

Digitized by Google

Register der Patentnummern.

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
108 871	304	109 584	294	110 174	228	110 785	509
109 872	509	109 586	299	110 175	461	110 792	508
109 012	151	109 589	230	110 229	508	110 796	509
109 013	304	109 607	295	110 249	228	110 798	508
109 014	304	109 608	408	110 250	229	110 824	507
109 015	304	109 609	458	110 254	228	110 880	546
109 051	151	109 610	299	110 268	230	110 881	546
109 102	359	109 612	229	110 289	232	110 903	609
109 122	359	109 613	299	110 290	229	110 904	547
109 176	360	109 645	229	110 322	232	110 957	613
109 189	360	109 662	228	110 329	508	110 968	507
109 237	229	109 663	459	110 357	507	110 987	548
109 259	404	109 664	459	110 360	301	111 000	607
109 319	616	109 665	459	110 367	296	111 012	152
109 344	360	109 699	295	110 369	548	111 041	549
109 345	404	109 701	230	110 370	461	111 067	549
109 346	405	109 736	300	110 386	461	111 078	549
109 347	405	109 737	231	110 403	152	111 131	606
109 348	406	109 738	231	110 420	152	111 154	550
109 349	406	109 747	506	110 421	228	111 155	608
109 350	406	109 789	460	110 484	230	111 210	461
109 352	297	109 800	295	110 485	462	111 232	507
109 353	297	109 823	151	110 488	296	111 289	826
109 354	230	109 824	151	110 505	152	111 312	605
109 355	230	109 825	295	110 520	302	111 313	550
109 356	229	109 826	295	110 521	303	111 314	507
109 390	295	109 827	231	110 522	508	111 324	509
109 392	232	109 839	506	110 575	462	111 327	547
109 416	407	109 847	230	110 577	506	111 330	303
109 424	298	109 860	507	110 603	303	111 359	605
109 445	407	109 883	300	110 604	547	111 384	612
109 455	152	109 914	300	110 615	226	111 385	547
109 456	298	109 932	296	110 618	303	111 408	609
109 483	227	109 933	460	110 619	303	111 416	605
109 484	227	109 937	296	110 621	232	111 453	548
109 486	408	109 968	229	110 633	296	111 463	605
109 487	408	109 972	231	110 680	296	111 506	610
109 488	227	109 996	231	110 681	227	111 574	510
109 491	298	110 010	460	110 710	609	111 639	606
109 498	458	110 085	300	110 711	509	111 656	613
109 499	231	110 086	301	110 716	605	111 667	606
109 533	228	110 089	507	110 767	547	111 668	613
109 581	458	110 097	301	110 768	510	111 683	610
109 588	232	110 173	461	110 769	510	111 724	614

Digitized by Google

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
111 744	610	112 718	463	113 604	751	114 025	930
111 757	607	112 761	512	113 636	799	114 193	995
111 789	611	112 778	511	113 637	1043	114 194	928
111 791	608	112 800	551	113 638	799	114 195	995
111 798	606	112 802	829	113 674	702	114 196	930
111 820	608	112 817	510	113 675	830	114 197	883
111 825	826	112 819	463	113 676	831	114 198	884
111 826	608	112 820	512	113 677	798	114 199	884
111 868	608	112 829	1045	113 705	791	114 200	930
111 890	614	112 832	792	113 706	798	114 219	882
111 892	610	112 833	552	113 711	800	114 220	1001
111 912	606	112 856	552	113 719	794	114 225	1144
111 915	607	112 857	798	113 720	794	114 248	997
111 919	612	112 891	829	113 721	883	114 261	931
111 933	612	112 914	552	113 722	795	114 262	1143
111 950	612	112 933	829	113 723	795	114 263	931
112 018	606	112 975	511	113 724	831	114 264	998
112 067	608	112 976	794	113 743	1042	114 265	998
112 120	608	112 984	1221	113 762	794	114 266	999
112 141	609	112 989	827	113 783	927	114 267	999
112 173	607	113 011	464	113 784	883	114 268	931
112 174	791	113 037	932	113 785	703	114 269	931
112 176	701	113 043	1300	113 786	1043	114 270	999
112 177	701	113 055	794	113 795	797	114 271	1000
112 179	700	113 063	511	113 811	799	114 273	1002
112 180	701	113 086	551	113 815	1042	114 274	932
112 191	607	113 112	1045	113 816	800	114 275	932
112 216	791	113 128	551	113 817	1220	114 278	1002
112 217	701	113 163	615	113 847	927	114 280	1004
112 220	1044	113 165	750	113 848	972	114 283	1048
112 280	698	113 145	799	113 861	1042	114 891	1090
112 281	699	113 181	829	113 865	1048	114 892	927
112 298	699	113 195	552	113 871	1220	114 893	996
112 299	699	113 208	1043	113 877	1220	114 894	996
112 338	464	113 288	1300	113 891	752	114 895	996
112 341	827	113 239	614	113 892	704	114 896	997
112 395	882	113 240	615	113 893	797	114 897	1045
112 396	882	113 241	512	113 894	752	114 898	1001
112 399	700	113 242	616	113 895	1043	114 400	1001
112 400	700	113 291	830	113 915	798	114 401	1046
112 416	827	113 332	616	113 930	927	114 403	1046
112 417	1044	113 333	704	113 931	751	114 412	1003
112 433	828	113 383	702	113 932	792	114 426	1047
112 449	827	113 394	1044	113 933	798	114 481	1140
112 450	829	113 417	1300	113 934	796	114 482	1094
112 459	827	113 418	704	113 935	800	114 486	1045
112 483	614	113 433	1221	113 941	882	114 487	1142
112 484	700	113 435	702	113 942	831	114 488	1046
112 501	828	113 456	827	113 944	832	114 490	1047
112 509	791	113 512	796	113 945	798	114 491	1047
112 545	463	113 513	703	113 946	829	114 492	1047
112 547	1044	113 514	703	113 949	793	114 495	1002
112 586	1003	113 515	796	113 977	926	114 498	1003
112 587	828	113 516	796	113 978	928	114 499	1004
112 630	462	113 529	1221	113 979	929	114 500	1004
112 681	463	113 530	702	113 980	929	114 529	1000
112 682	462	113 602	1221	113 981	929	114 530	1046
112 687	828	113 603	830	114 024	926	114 683	997

Digitized by Google

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
114 684	1090	114 974	1093	115 252	1167	115 678	1223
114 687	1091	114 975	1141	115 253	1168	115 828	1192
114 709	1090	114 976	1142	115 287	1167	115 857	1190
114 739	1091	114 977	1095	115 333	1090	115 920	1189
114 740	1142	114 978	1144	115 334	1141	115 958	1144
114 802	932	115 002	1094	115 337	1095	115 972	1252
114 810	1142	115 003	1143	115 410	1091	115 988	1167
114 819	1144	115 014	1095	115 444	1191	115 989	1224
114 839	1092	115 015	1096	115 445	1191	115 990	1143
114 840	1092	115 048	1093	115 446	1192	115 991	1251
114 841	1094	115 072	1096	115 462	1221	116 057	1191
114 845	1096	115 073	1096	115 463	1223	116 087	1222
114 868	1048	115 169	1140	115 516	1168	116 088	1222
114 904	1091	115 175	1192	115 517	1168	116 089	1224
114 906	1094	115 249	1221	115 653	1190	116 096	1192
114 907	1096	115 250	1222	115 627	1251	116 252	1189
114 932	1048	115 251	1141	115 677	1223	116 563	1250

Digitized by Google

Statistik der Referate.

Nach Umfang nach Kolumnen. 1900. II.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikal. Chemie	Anorgan. Chemie	Organische Chemie	Physiol. Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie	Pharmaz. Chemie	Agrikulturchemie	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie	Technische Chemie	Bibliographie	Patente	Summe
						Kolumnen										
1	1,8	6,0	16,2	27,9	—	5,5	4,2	—	—	—	—	8,1	—	2,3	—	4½ Bg.
2	2,1	8,9	8,1	33,0	9,8	—	—	—	—	2,3	3,6	10,2	—	—	2,0	5 „
3	—	5,7	8,8	33,3	2,3	—	4,4	—	—	—	4,1	6,0	10,2	—	5,2	5 „
4	—	4,9	2,2	35,7	—	—	2,4	—	3,8	3,8	—	9,0	—	—	10,2	4½ „
5	—	6,4	—	31,5	2,6	—	—	2,3	—	—	6,2	—	5,1	—	1,9	3½ „
6	—	2,0	3,3	20,2	3,7	2,6	2,1	—	—	1,9	—	7,2	—	—	5,0	3 „
7	1,3	5,8	7,7	20,3	—	—	—	—	—	—	—	5,1	6,5	2,0	7,3	3½ „
8	—	—	—	19,0	5,5	3,2	—	—	—	—	2,5	7,8	3,2	—	6,8	3 „
9	1,5	4,0	8,4	14,1	—	—	—	—	—	—	2,9	2,4	—	—	6,7	2½ „
10	—	3,5	3,7	24,8	4,6	—	—	—	2,5	1,2	—	6,5	3,0	1,5	12,7	4 „
11	—	3,4	3,3	14,1	2,3	2,2	—	—	—	1,3	—	5,1	—	0,6	7,7	2½ „
12	—	3,2	4,0	16,7	7,8	—	—	—	—	—	—	6,7	3,1	—	6,5	3 „
13	—	2,7	11,8	9,5	—	3,4	5,0	—	—	—	4,0	5,2	4,2	—	2,2	3 „
14	2,1	3,7	—	10,5	2,5	2,2	2,0	—	—	3,0	—	9,3	—	0,7	12,0	3 „
15	2,0	3,1	5,1	3,4	—	—	—	—	—	—	5,9	3,2	2,4	—	6,9	2 „
16	—	2,0	3,6	38,6	—	—	—	—	1,5	—	—	3,8	—	—	2,5	3¼ „
17	2,9	1,9	1,2	24,4	6,5	—	2,1	—	—	—	—	—	1,0	1,7	6,3	3 „
18	—	5,0	2,0	43,6	1,7	—	1,4	—	—	—	2,1	6,7	—	—	9,5	4½ „
19	—	—	2,0	17,0	2,6	4,0	—	1,6	—	2,7	—	4,2	3,5	—	6,4	2¾ „
20	3,0	2,8	5,2	22,2	2,7	—	—	—	—	3,5	—	1,7	—	—	6,9	3 „
21	—	—	1,3	26,5	2,2	1,0	1,7	—	1,8	—	—	5,9	1,4	1,7	4,5	3 „
22	—	—	5,0	5,6	3,3	1,5	1,0	—	—	—	—	6,0	—	—	1,6	1½ „
23	—	6,4	—	6,5	—	—	—	—	1,5	1,6	1,9	2,8	—	—	3,3	1½ „
24	2,0	—	—	17,5	—	—	—	—	—	—	—	5,3	1,4	1,0	4,8	2 „
25	—	2,8	3,5	17,4	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—	—	3,0	1¾ „
26	—	2,6	1,3	22,0	2,2	2,1	2,6	0,7	0,7	—	3,5	3,3	2,0	—	—	3 „
Sa. Kol.	18,7	86,8	107,7	555,3	62,3	27,7	28,9	4,6	11,8	22,6	36,7	136,5	47,0	11,5	142,9	81¼ Bg.

1900. I. und II.

Sa.	22,6	103,7	81,0	548,6	51,8	32,7	29,1	8,0	19,5	29,4	57,6	123,7	41,5	11,2	151,6	82 Bog.
	18,7	86,8	107,7	555,3	62,3	27,7	28,9	4,6	11,8	22,6	36,7	136,5	47,0	11,5	142,9	81¼ „
Kol.	41,3	190,5	188,7	1103,9	114,1	60,4	58,0	12,6	31,3	52,0	94,3	260,2	88,5	22,7	294,5	163¼ Bg

Digitized by Google

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1900, II.

Nummer.	Apparate.	Allgemeine und physikal. Chemie.	Anorgan. Chemie	Organische Chemie.	Physiol. Chemie.	Gärungschemie und Bakteriologie.	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie.	Pharmaz. Chemie.	Agrikulturchemie.	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie.	Technische Chemie.	Bibliographie.	Patente.	Summe.
1	5	16	35	59	—	13	6	—	—	—	—	24	—	37	—	195
2	5	21	17	40	28	—	—	—	—	6	14	23	—	—	9	168
3	—	15	22	50	6	—	9	—	—	—	10	16	21	—	36	185
4	—	11	8	46	—	—	6	—	13	8	—	22	—	—	38	152
5	—	8	—	51	8	—	—	8	—	—	23	—	13	—	5	116
6	—	6	10	28	11	6	5	—	—	2	—	18	—	—	12	98
7	5	11	17	30	—	—	—	—	—	—	—	15	14	36	24	152
8	—	—	—	40	16	5	—	—	—	—	8	15	3	—	30	117
9	3	13	20	24	—	—	—	—	—	—	8	11	—	—	22	101
10	—	10	8	30	15	—	—	—	7	2	—	19	9	34	48	182
11	—	8	7	24	8	5	—	—	—	4	—	15	—	9	21	101
12	—	6	11	14	27	—	—	—	—	—	—	21	5	—	22	106
13	—	6	16	10	—	10	12	—	—	—	8	18	6	—	5	91
14	7	14	—	20	9	4	4	—	—	6	—	24	—	11	39	138
15	3	8	13	7	—	—	—	—	—	—	13	11	8	—	26	89
16	—	7	5	50	—	—	—	—	5	—	—	10	—	—	8	85
17	5	3	5	37	16	—	5	—	—	—	—	—	4	29	23	127
18	—	9	10	51	5	—	4	—	—	—	5	14	—	—	27	125
19	—	—	7	26	5	6	—	8	—	6	—	17	9	—	27	111
20	6	7	9	19	10	—	—	—	—	5	—	7	—	—	24	87
21	—	—	2	35	8	2	4	—	5	—	—	10	4	30	16	116
22	—	—	13	12	10	5	2	—	—	—	—	17	—	—	6	65
23	—	19	—	8	—	—	—	—	3	4	5	10	—	—	11	60
24	4	—	—	34	—	—	—	—	—	—	—	19	4	16	17	94
25	—	8	8	28	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	8	55
26	—	5	4	35	9	6	8	3	2	—	6	25	3	—	—	106
Sa.	43	211	247	808	191	62	65	19	35	46	100	381	103	202	504	3017

1900, I. und II.

I.	40	241	238	815	164	69	63	23	57	49	109	321	105	199	834	3327
II.	43	211	247	808	191	62	65	19	35	46	100	381	103	202	504	3017
Sa.	83	452	485	1623	355	131	128	42	92	95	209	702	208	401	1338	6344

Digitized by Google

Verzeichnis der Abbildungen.

1. bis 3. Laboratoriumsfilter (Moscheles u. Storch) 1.
4. Elektrolyse v. Natriumchlorid (Wolf) 3.
5. Höhere Wasserstoffsuperoxyde (Bach) 14.
6. Gärungssaccharometer (Lohnstein) 63.
7. App. zur Ätherdestillation (Ambühl) 73.
8. Verbindungsstück für Gummischläuche (Braun) 73.
9. u. 10. Sublimationsapp. (Riiber) 74.
11. u. 12. Best. der elektrischen Leitfähigkeit mit Gleichstrominstrumenten (Morgan u. Hildburgh) 76.
13. Gleichrichtung von Wechselströmen (Hildburgh) 76.
14. Dest. von flüssiger Luft (Baly) 81.
15. Destillationsaufsatz für N-Bestimmungen nach Kjeldahl (Mehring) 141.
16. Absorptionsökonometer (Arndt) 141.
17. Rauchgasanalysator (Krell) 141.
18. Theorie der Fe-C-Legierungen (Heyn) 164.
19. Best. des ätherischen Öles in Drogen u. Gewürzen (Neumann-Wender und Gregor) 215.
20. Analyse von Meeralgen (Cunisasse) 287.
21. Schmelzpunktsbestimmung (Houben) 409.
22. Rückflufskühler (Peters u. Rost) 409.
23. Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen (Tafel) 412.
24. Quecksilberluftpumpe (Berlemont und Jouard) 513.
25. Abmessen einer wss. Fl. (Bergmann) 513.
26. Thermoregulator (Bolm) 514.
27. Trockenglas (Schweissinger) 753.
28. Best. des Oxydationsvermögens der Chlorate (Felli) 753.
29. Absorptionsapp. zur Unters. von äth. Ölen (Chapman u. Burgess) 779.
30. Prüfung des Speisewassers auf Zuckergehalt (Kreidl) 779.
31. Best. der SO_2 (Kreidl) 781.
32. Kjeldahl's N-Best. (Vogtherr) 781.
33. u. 34. Rührer u. Elektrodenrührer (Löb) 802.
35. Einw. von Na- und K-Ammonium auf Metalloide (Hugot) 835.
36. Modifikation der Bunsen'schen Vakuumpumpe (Ittner) 885.
37. Hahn mit Quecksilberdichtung (Göckel) 885.
38. u. 39. Trockenschrank mit Dampfheizung (Oesinger) 886.
40. u. 41. Trockenschrank mit Luftheizung (Oesinger) 887.
42. Kolben zur Kohlenstoffbestimmung (Göckel) 1036.
43. Sicherheitspipette (Reinhardt) 1049.
44. Universaleudiometer (Woollatt) 1049.
45. u. 46. Kohlenkalorimeter (Parr) 1050.
47. Trockenschrank mit elektrischer Heizung (Warmbrunn, Quilitz & Co.) 1050.
48. Auflösung des Chroms in Säuren (Ostwald) 1054.
49. Best. der Luft im Wasser (Pellet) 1088.
50. Gärapp. zur Prüfung der Milch (Epstein) 1160.
51. Ölfiltrierapparat (Haefelin) 1193.
52. Vakuumdestillation mit Hempelaufsatz (Hirschel) 1193.
53. Exsikkator (Dowzard) 1193.
54. Brenneraufsatz (Burstyn) 1194.

Digitized by Google

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
Ä. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den **Schlufscitaten** werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das **erste** (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das **zweite** (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

In den **Patentanmeldungen** auf Seite 2, 3 oder 4 des Umschlages der Wochennummern bedeuten die Daten am Schlufs der Patente: die Tage der Anmeldung beim Patentamt, diejenigen der Überschriften: die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.

Bei den **Patenten** am Schlusse der Wochennummern ist in der Überschrift aufser Klasse, Nummer und Gültigkeitsdatum noch das Datum der Ausgabe der Patentschrift in [ ] angegeben.

Digitized by Google

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre **1900**, Juli bis Dezember (C. **1900**. II.) erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Journale, aus denen einzelne Referate entnommen wurden, sind in diesem Verzeichnis übergangen.

Zugleich als Zeittafel für 1900. II. dienend.

American Chemical Journal . . . 24.
American Journal of Pharmacie . . . . . 72.
American Journal of science (Silliman) . . . . . [4] 10.
Analyst, The . . . . . 25.
Annalen der Chemie (s. Liebig's Annalen).
Annalen der Physik . . . [4] 2. 3.
Annales de Chimie analytique appliquée . . . . . 5.
Annales de Chimie et de Physique . . . . . [7] 20. 21.
Annales de l'Institut Pasteur . . . 14.
Annali di Farmacoterapia et Chimica . . . . . 1900.
Apotheker-Zeitung . . . . . 15.
Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt . . . . . 17.
Archiv der Anatomie u. Physiologie (His und Engelmann). Physiologische Abteilung u. Supplement I. II. . . 1900.
Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie . . . 44.
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (Pflüger) . . 80. 81. 82.
Archiv für Hygiene . . . . 37. 38.
Archiv für klinische Medizin . . . 65.
Archiv für pathologische Anatomie (Virchow) . . . . . 161. 162.
Archiv der Pharmazie . . . . . 238.
Archiv f. wiss. Photographie . . . 2.
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles . . . . . [2] 3.
Archives des sciences biologiques (St. Pétersbourg) . . . . —
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève) . . [4] 10.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma) . . . . . [5] 9. II.
Berg- und Hüttenmännische Zeitung . . . . . 59.
Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft . . . . . 18.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft . . . . . 33.
Berichte der Deutschen pharmaceutischen Gesellschaft (Berlin) . . . . . 10.
Berichte der sächs. Gesellsch. der Wissenschaften . . . . . 52.
Berliner klinische Wochenschrift . . . . . 37.
Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie . . . . . 29.
Bollettino chimico farmaceutico . . . . . 39.
Botanisches Centralblatt . . . . 83. 84.
Bulletin de l'Academie impériale de St. Pétersbourg . . [5] 12.

Digitized by Google

Bulletin de l'Academie royale de Belgique . . . . . 1900.
Bulletin de la Société chimique de Paris . . . . . [3] 23.
Bulletin de la Société française de Minéralogie . . . . . 23.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse . . . . . 70.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde I. Abt. . . 27. 28.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde II. Abt. . . . . 6.
Centralblatt für innere Medizin . . . . . 21.
Centralblatt der medizinischen Wissenschaften . . . . . 38.
Centralblatt für Physiologie . . . 14.
Chemical News . . . . . 82.
Chemiker-Zeitung . . . . . 24.
Chemische Industrie, Die . . . . 23.
Chemische Revue der Fett- u. Harz-Industrie . . . . . —
Comptes rendus de l'Academie des sciences (Paris) . . . . 131.
Deutsche medizinische Wochenschrift . . . . . 26.
Elektrochemische Zeitschrift . . . 7.
Färberzeitung . . . . . 11.
Fortschr. der Medizin . . . . . 18.
Gazetta chimica italiana . . . . 30. II.
Giornale di Farmacia, di Chimica etc. . . . . 50.
Hygien. Rundschau . . . . . 10.
Jahrbuch, s. Neues Jahrbuch für Mineralogie.
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften . . . . [N. F.] 27.
Journal of the American Chemical Society . . . . . 22.
Journal of the Chemical Society (London) . . . . . 77.
Journal of the Franklin Institute . . . . . 150.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 43
Journal für Landwirtschaft . . . 48.
Journal de Pharmacie et de Chimie . . . . . [6] 12.
Journal (The) of Physical Chemistry . . . . . 4.
Journal für praktische Chemie . . . . . 62.
Journal der russischen physikal.-chemischen Gesellschaft . . . . . 32.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . . 19.
Liebig's Annalen . . . . . 312. 313.
Landwirtschaftliche Jahrbücher . . . . . 29.
Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die . . . . . 54.
Milch-Zeitung . . . . . 29.
Mitteilungen der königlich technischen Versuchs-Anstalten (Berlin) . . . . . 18.
Mitteilungen des Technolog. Gewerbe-Museums, Wien . . . 10.
Monatshefte für Chemie . . . . . 21.
Moniteur scientifique . . . . [4] 14. II.
Münchener medizinische Wochenschrift . . . . . 47.
Nachrichten v. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen . . 1900.
Naturwissenschaftliche Rundschau . . . . . 15.
Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie . . . . . 12.
Neues Jahrbuch für Mineralogie . . . . . 1900. II.
Osterreichische Chemiker-Zeitung . . . . . 3.
Österreichisch-ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft . . . . . 29.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen . . . . . 48.
Orosi, L' . . . . . 23.
Pharmaceutical Archives . . . . . 3.
Pharmaceutical Journal . . . . [4] 11.
Pharmaceutical Review . . . . . 18.
Pharmazeutische Centralhalle . . . 41.
Pharmazeutische Post . . . . . 33.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin) . . . . . 45.
Philosophical Magazine . . . [5] 50.
Proceedings of the Chemical Society (London) . . . . . 16.

Digitized by Google

Proceedings of the Royal Society (London) . . . . . 66.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . . 19.
Revue internationale des falsifications . . . . . 13.
Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmazie . . . 38.
Sitzungsberichte d. mathem.-naturw. Abt. d. Bayrischen Akad. d. W. . . . . 1900.
Sitzungsberichte d. k. preufs. Akademie der Wiss. Berlin . . 1900.
Stahl und Eisen . . . . . 20.
Stazioni (Le) sperimentali agrarie italiane . . . . . 33.
Therapeutische Monatshefte . . . 14.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mitteilungen . . . . . 19.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt (Wien) . . . . . 1900.
Veröffentlichungen aus dem kais. Ges.-Amt . . . . . 20.
Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundh.-Pflege . . . . . 32.
Wiener klinische Wochenschrift . . . . . 13.
Wochenschrift für Brauerei . . . 17.
Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins . . . . . 38.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . . . 39.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . . 1900.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . . . 24. 25.
Zeitschrift für Biologie . . . . . 40.
Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft . . . . . 51.
Zeitschrift für Elektrochemie . . . 7.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen . . . . . 23.
Zeitschrift für Hygiene . . . 33. 34.
Zeitschrift für klinische Medizin . . . . . 39.
Zeitschrift für Krystallographie . . . . . 33.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich . . . . . 3.
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle; Leipzig) . . . . 73.
Zeitschrift für öffentliche Chemie . . . . . 6.
Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . . 34. 35.
Zeitschrift für physikalischen u. chemischen Unterricht . . . . 13.
Zeitschrift für physiologische Chemie . . . . . 29. 30.
Zeitschrift für prakt. Geologie . . . . . 8.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genufsmittel . . . . . 3.
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie . . . . . 1900.
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. . . . . 17.
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen . . . . . 24. 25.

Es haben aufgehört zu erscheinen:

Annalen der Physik u. Chemie (Poggendorff, Wiedemann). Erscheint weiter unter dem Titel: Annalen der Physik.

Annali di Chimica e di Farmacologia. Ist übergegangen in: Annali di Farmacoterapia etc. (s. o.).

Centralblatt für klinische Medizin. Ist verbunden mit: Centralblatt für innere Medizin (s. o.).

Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genufsmittel (s. o.).

Maandblad voor Natuurwetenschappen.

Digitized by Google

Mathematische u. naturwiss. Mitteilungen (Berlin). Dafür: Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. Berlin (s. o.).

Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.

Pharmazeutische Zeitschrift für Rufsland.

Photographisches Archiv.

Revue de la Chimie analytique et appliquée. Ist verbunden mit: Ann. de Ch. anal. appl. (s. o.).

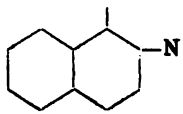
Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genufsmittel (s. o.).

Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Ist übergegangen in: Osterr. Chemiker-Zeitung (s. o.).

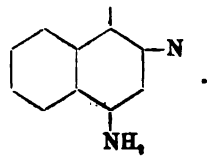
Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie. Erscheint weiter unter dem Titel: Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zucker-Industrie (s. o.).

Digitized by Google

S. 790 Z. 15 v. o. statt: Chlordimethylalloxan lies: Chlordimethylaniloalloxan.
„ 791 Z. 4 v. o. statt: $C_2H_5 \cdot NH \cdots$ lies: $C_6H_5 \cdot NH \cdots$
„ 820 Z. 17 v. u. statt: 3 lies: 5.
„ 855 Z. 17 v. o., Formel, obere Zeile, statt: $(CH_3)_2$ lies: $(CH_3)_3$.
„ 855 Z. 19 v. o. statt: $C_6H_2(CH_3)_2$ lies: $C_6H_2(CH_3)_3$.
„ 862 Z. 4 v. u. statt: $C_{16}H_{24}O_2$ lies: $C_{16}H_{24}O_2$.
„ 915 Z. 5 v. o. statt: 23. lies: 33.
„ 915 Z. 9 v. u. statt: $C_{25}H_{26}O_4$ lies: $C_{25}H_{38}O_4$.
„ 945 Z. 15 v. u. statt: $C_5H_3N \cdot HCl$ lies: $C_5H_{13}N \cdot HCl$.
„ 951 Z. 6 v. o. statt: $C_{20}H_{16}N_2Br$ lies: $C_{20}H_{15}N_2BrO_2$.
„ 951 Z. 8 v. o. statt: $C_{10}H_{11}N_2Br$ lies: $C_{10}H_{11}N_2BrO_2$.
„ 951 Z. 21 v. u. statt: $C_{20}H_{14}N_2Cl_2$ lies: $C_{20}H_{14}N_2Cl_4O_2$.
„ 960 Z. 13 v. u. statt: $(C_{17}H_{19}Cl)_2PtCl_4$ lies: $(C_{17}H_{19}OSCl)_2PtCl_4$.
„ 972 Z. 28 v. o., beide Formeln, statt:



lies:



„ 973 Z. 1 v. u. statt: $C_{19}H_{15}$· lies: $C_{19}H_{14}$·
„ 1013 Z. 1. v. u. statt: C_3H_7· lies: C_3H_5·
„ 1072 Z. 16 (der Textschrift) v. u. vor: „bestimmen“ schalte ein: nicht, und streiche das „Auch“ des folgenden Satzes.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google